

الكيمياء

طلاب السنة الأولى التحضيرية للكليات الطبية

إعداد

د. عبد الحليم منصور - جامعة دمشق - كلية العلوم

د. حسن كلاًوي - جامعة دمشق - كلية العلوم

د. فاروق قنديل - جامعة دمشق - كلية العلوم

د. هاني طالب - جامعة دمشق - كلية الهندسة المدنية

د. عبد الوهاب علاف - هيئة الطاقة الذرية

د. يمن أتاسي - مركز البحوث العلمية - المعهد العالي

د. لمى يوسف - جامعة دمشق - كلية الصيدلة

علوم للجميع

لجنة المتابعة والتدقيق وإخراج الكتاب

د. فرانسوا قره بت - جامعة دمشق - كلية العلوم

د. نبيل نادر قوشجي - جامعة دمشق - كلية طب الأسنان

تم التحميل من موقع علوم للجميع

<https://www.3lom4all.com>

المقدمة

iv

1 المولات والمعادلات

1

- 1.1 مقدمة
- 2.1 كتل الذرات والجزيئات
- 3.1 الكتل الذرية النسبية الدقيقة
- 4.1 كمية المادة
- 5.1 حسابات المول الكتل للتفاعلة
- 6.1 الصيغ الكيميائية والمعادلات الكيميائية
- 7.1 المحاليل والتركيز
- 8.1 الحسابات المتعلقة بحجوم الغازات

2 البنية الذرية

25

- 1.2 العناصر والذرات
- 2.2 داخل الذرة
- 3.2 عدد النيوترونات
- 4.2 ما عدد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات؟

3 الإلكترونات في الذرات

33

- 1.3 البنية الإلكترونية البسيطة
- 1.3 دلائل البنية الذرية
- 3.3 الطبقات الفرعية والمدارات الذرية
- 4.3 التشكيلات الإلكترونية
- 5.3 طرز تغيرات طاقات التأين في الجدول الدوري

4 الرابطة الكيميائية

49

- 1.4 مقدمة: أنواع الرابطة الكيميائية
- 2.4 الارتباط الأيوني
- 3.4 الرابطة التساهمية
- 4.4 أشكال الجزيئات
- 5.4 الرابطة للمعدني (الفلزي)
- 6.4 القوى بين الجزيئية
- 7.4 الرابطة و الخواص الفيزيائية

5 حالات المادة

75

- 1.5 حالات المادة
- 2.5 الحال الغازية
- 3.5 الحال السائلة
- 4.5 الحال الصلبة
- 5.5 السبائك
- 6.5 الحفاظ على المواد

6 تغيرات الانتالبية

93

- 1.6 مدخل: تغيرات الطاقة
- 2.6 ماضي تغيرات الانتالبية؟
- 3.6 تغيرات الانتالبية المعياري
- 4.6 قياس تغيرات الانتالبية
- 5.6 قانون هنس

7 تفاعلات الريدوكس (أكسدة/إرجاع) والتحليل الكهربائي

111

- 1.7 ما هو تفاعل الأكسدة/الإرجاع؟
- 2.7 تفاعلات الأكسدة/الإرجاع وانتقال الإلكترونات
- 3.7 أرقام الأكسدة
- 4.7 التحليل الكهربائي

8 التوازن

128

- 1.8 التفاعلات العكوسة والتوازن
- 2.8 تعبير وضع التوازن
- 3.8 عبارات التوازن وثابتته K_c
- 4.8 التوازن في التفاعلات الغازية ثابتة التوازن K_p
- 5.8 التوازن في الصناعة الكيميائية
- 6.8 التوازن الحمضي - القاعدي

9 سرعات التفاعل

154

- 1.9 مقدمة في حركية التفاعل
- 2.9 تأثير التركيز في سرعة التفاعل
- 3.9 تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل
- 4.9 المحفز

10 الدورية

161

- 1.10 مقدمة - بنية الجدول الدوري
- 2.10 دورية الخواص الفيزيائية
- 3.10 دورية الخواص الكيميائية
- 4.10 أكاسيد عناصر الدور 3
- 5.10 كلوريدات عناصر الدور 3

17 التوازن الأيوني 239

239	1.17	الدخل
240	2.17	حساب قيمة pH
	3.17	المحوس الضعيفة وثابتة
242		تفكك الحمض K_a
245	4.17	المشعرات والمعايرات الحمضية-القاعدية
249	5.17	الحاليل الدائرة
253	6.17	التوازن واليونية

18 حركية التفاعلات 261

261	1.18	مقدمة
261	2.18	سرعة التفاعل
266	3.18	معادلات السرعة
268	4.18	ما مرتبة التفاعل؟
271	5.18	الحسابات المتضمنة k ثابت السرعة
272	6.18	استنتاج مرتبة التفاعل من المعطيات التجريبية
275	7.18	الحركية وآلية التفاعل
278	8.18	الحفازات

19 العناصر الانتقالية 289

289	1.19	ما هو العنصر الإنتقالي؟
291	2.19	الخواص الفيزيائية للعناصر الانتقالية
292	3.19	تفاعلات الأكسدة والإرجاع
294	4.19	الرباط ونشكل المعقد

20 المنزئ ومركباته 301

301	1.20	مقدمة عن المنزئ
303	2.20	تفاعلات الأرينات
306	3.20	الفيول
307	4.20	تفاعلات الفيول

21 الحموض الكربوكسيلية والمشتقات الأسيطة 311

311	1.21	حموضة الحموض الكربوكسيلية
312	2.21	كلوريدات الأسيل
315	3.21	تفاعلات لتكوين ثلاثي - بود الميثان

22 مركبات الأزوت العضوية 317

317	1.22	الأمينات
320	2.22	الأميدات
321	3.22	الحموض الأمينية
322	4.22	الببتيدات والبروتينات

11 النشوجين والكبريت 176

176	1.11	غاز النشوجين
177	2.11	الأمونيا ومركبات الأمونيوم
181	3.11	الكبريت وأكسيدته
183	4.11	حمض الكبريت

12 مقدمة في الكيمياء العضوية 187

187	1.12	مقدمة
188	2.12	تمثيل الجزيئات العضوية
190	3.12	الزمر الوظيفية
191	4.12	تسمية المركبات العضوية
192	5.12	الربط في الجزيئات العضوية
193	6.12	التصاوغ البنوي
194	7.12	التصاوغ الفراغي
195	8.12	أليات التفاعلات العضوية
197	9.12	أنماط التفاعلات العضوية

13 الهيدروكربونات 200

200	1.13	مقدمة: الألكانات
201	2.13	مصادر الألكانات
202	3.13	تفاعلات الألكانات
206	4.13	الألكينات
207	5.13	تفاعلات الإضافة في الألكينات

14 هالوجينات الألكانات 216

216	1.14	المقدمة
216	2.14	تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي
	3.14	آلية الاستبدال النكليوفيلي
218		في هالوجين الألكانات
220	4.14	تفاعلات الحذف
220	5.14	استعمالات هالوجينات الألكانات

15 الأغوال والإسترات 223

223	1.15	مقدمة - الأغوال
223	2.15	تفاعلات الأغوال

16 المركبات الكربونيلية 231

231	1.16	مقدمة - الألدهيدات والكيونونات
232	2.16	اختبار الألدهيدات والكيونونات
233	3.16	إرجاع الألدهيدات والكيونونات
233	4.16	الإضافة النكليوفيلية مع HCN
234	5.16	اختبار الألدهيدات والكيونونات

23 البلمرة 326

326	أنواع البلمرة	1.23
327	البولي أميدات	2.23
328	متعددات الإستر	3.23
329	استنتاجات حول البوليميرات	4.23

24 كيمياء الحياة 334

334	مقدمة	1.24
	إعادة التعريف بالحموض الأمينية والبروتينات	2.24
335	بنية البروتينات	3.24
337	الإنزيمات	4.24
340	العوامل المؤثرة على فعالية الإنزيم	5.24
346	الحموض النووية	6.24
348	اصطناع البروتينات	7.24
352	الطفرات الجينية	8.24
357	انتقالات الطاقة في التفاعلات الكيميائية الحيوية	9.24
359	المعادن في الأنظمة البيولوجية	10.24

25 التصميم والمواد 374

374	تصميم أدوية طبية جديدة	1.25
379	تصميم البلمرات	2.25
382	الثقانة النانوية	3.25
384	محارية التلوث	4.25
386	"الكيمياء الخضراء"	5.25

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- كتابة المعادلات الموزونة وإنشاؤها.
- إنجاز الحسابات - بما فيها استعمال مفهوم المول - التي تتعلق بـ
 - الكتل المتفاعلة (انطلاقاً من الصيغ والمعادلات)
 - حجومات الغازات (مثال عند حرق الهيدروكربونات)
 - حجومات المحاليل وتركيزها
- إنجاز الحسابات مع الأخذ بعين الاعتبار عدد الأرقام
- المعنوية المعطاة أو المطلوبة في السؤال
- استنتاج العلاقات الستوكيومترية من الحسابات المتعلقة بالكتل المتفاعلة، وحجومات الغازات وحجومات المحاليل وتركيزها.

- تعريف المصطلحات: الكتلة الذرية النسبية، والكتلة النظرية النسبية، والكتلية الجزيئية النسبية، وكتلة الصيغة النسبية استناداً على سلم
- تحليل أطراف الكتلة بدلالة وفرة النظائر (لا لزوم لمعرفة عمل مطياف الكتلة)
- حساب الكتلة الذرية النسبية بعد معرفة الوفرة النسبية للنظائر أو طبقها الكتلي.
- تعريف مصطلح المول بدلالة ثابت أفوكادرو.
- تعريف مصطلحي الصيغة الجزيئية والصيغة التجريبية.
- كتابة الصيغ التجريبية والجزيئية باستعمال معطيات الاحتراق أو التركيب الكتلي.

1.1 مقدمة

الحصول على المواد من الصخور والهواء والبحر والنباتات. كما اكتشفوا أيضاً الشروط المناسبة لهذه المواد للتفاعل فيما بينها لصنع مواد جديدة مثل الأصبغة، والدائن، والأدوية. عند صنع مادة جديدة، من المهم مزج المواد المتفاعلة وفق النسب المناسبة للتأكد أن أياً منها لن يُهدر. لتحقيق ذلك يلزمنا معرفة الكتل النسبية للذرات والجزيئات وكيفية استعمالها في الحسابات الكيميائية.

كان البشر لآلاف السنين يستخلصون المواد بتسخين الصخور ونقشير عصائر النبات. وقد تعلم الكيميائيون خلال القرنين المنصرمين المزيد عن كيفية

2.1 كتل الذرات والجزيئات

الكتلة الذرية النسبية A_r

لذرات العناصر المختلفة كتل مختلفة، وعند القيام بالحسابات الكيميائية، يلزمنا معرفة مدى ثقل ذرة مقارنة بأخرى. إن كتلة ذرة وحيدة هي من الصغر بحيث يستحيل وزنها مباشرة، للتغلب على هذه المشكلة، يلزمنا وزن الكثير من الذرات ثم نقارن هذه الكتلة بكتلة العدد نفسه من ذرات «معيّارة». لقد اختار العلماء استعمال النظير كربون-12 - معياراً. لقد أعطى كتلة تعادل بالضبط 12 واحدة. ويجري إيجاد كتلة الذرات الأخرى بمقارنة كتلتها بكتلة ذرات الكربون-12. وتُسمى هذه الكتلة بالكتلة الذرية النسبية A_r .

الكتلة الذرية النسبية هي الكتلة الوسطية الموزونة للذرات الموجودة طبيعياً لعنصر على سلم يكون فيه لذرة الكربون-12 كتلة تعادل بالضبط 12 واحدة.



الشكل 1.1 المعبرة هي طريقة مستعملة لإيجاد كمية مادة معينة في محلول.

ينتج من هذا أن

$$A_r(\text{العنصر}) =$$

$$12 \times \text{الكتلة الوسطية لذرة واحدة من العنصر Y}$$

$$\text{كتلة ذرة واحدة من الكربون} = 12$$

نستعمل الكتلة الوسطية لذرة من عنصر بعينه لأن معظم العناصر هي مزائج للعديد من النظائر. على سبيل المثال، الكتلة الذرية النسبية الدقيقة A_r للهيدروجين هي 1.0079، وهي قيمة قريبة جداً من الواحد ومعظم الجداول الدورية تعطي A_r للهيدروجين على أنها 1.0، غير أن لبعض عناصر الجدول الدوري قيمة ليست أعداداً صحيحة. فمثلاً A_r للكلور هي 35.5، وذلك لأن للكلور نظيرين. في عينة من الكلور يشكل الكلور-35 نحو ثلاثة أرباع ذرات الكلور ويشكل الكلور-37 نحو الربع.

الكتلة النظرية النسبية

النظائر هي ذرات لها العدد ذاته من البروتونات ولكن بأعداد مختلفة من النيوترونات. تمثل عدد النيوكليونات (العدد الكلي للبروتونات والبروتونات في الذرة) بعدد مكتوب في أعلى ويسار رمز العنصر مثلاً Ne^{20} ، أو بعدد مكتوب بعد اسم العنصر أو رمزه. مثلاً النيون أو Ne-20.

نستعمل مصطلح الكتلة النظرية النسبية للدلالة على كتلة نظير معين لعنصر على سلم يكون فيه للكربون-12 كتلة تعادل 12 واحدة بالضبط. فمثلاً تكون الكتلة النظرية النسبية للكربون-13 هي 13.00، فإذا كنا نعلم الوفرة الطبيعية لكل نظير عنصر ما والكتل النظرية الموافقة، أمكننا حساب الكتلة الذرية النسبية للعنصر بدقة، ولإيجاد المعطيات اللازمة لذلك نستعمل جهازاً يسمى مطياف الكتلة.

الكتلة الجزئية النسبية M_r

إن الكتلة الجزئية النسبية لمركب M_r هي الكتلة النسبية لجزء واحد من المركب على سلم يكون فيه للنظير كربون-12 كتلة قدرها 12 واحدة تماماً. نحصل على الكتلة الجزئية النسبية بجمع الكتل الذرية النسبية لكل الذرات الموجودة في الجزيء. مثلاً، الميثان:

الصيغة:



الذرات الموجودة:

$$1 \times \text{C}; 4 \times \text{H}$$

اجمع قيم A_r :

$$(1 \times A_r[\text{C}]) + (4 \times A_r[\text{H}])$$

لللميثان M_r :

$$(1 \times 12.0) + (4 \times 1.0) = 16.0$$

كتلة الصيغة النسبية

بالنسبة إلى المركبات الحاوية على أيونات نستعمل مفهوم كتلة الصيغة النسبية، ويجري حسابها بالطريقة نفسها المستعملة لحساب الكتلة الجزئية النسبية. تُعطى أيضاً الرمز نفسه، M_r ، مثلاً، في حال هيدروكسيد المغنيزيوم:

الصيغة $\text{Mg}(\text{OH})_2$

الأيونات الموجودة $1 \times \text{Mg}^{2+}; 2 \times (\text{OH}^-)$

اجمع قيم A_r : $(1 \times A_r[\text{Mg}]) + (2 \times (A_r[\text{O}] + A_r[\text{H}]))$

M_r

$$(1 \times 24.3) + (2 \times (16.0 + 1.0)) =$$

$$58.3$$

اختبر معلوماتك

1. استعمل الجدول الدوري لحساب

الكتل النسبية للصيغ التالية:

a. كلوريد الكالسيوم، CaCl_2

b. كبريتات النحاس (II)، CuSO_4

c. كبريتات الأمونيوم، $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

d. نترات المغنيزيوم - 6 ماء، $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

مساعدة: للسؤال d يلزمك حساب كتلة الماء بصورة منفصلة ثم تضيفها إلى M_r نترات المغنيزيوم.

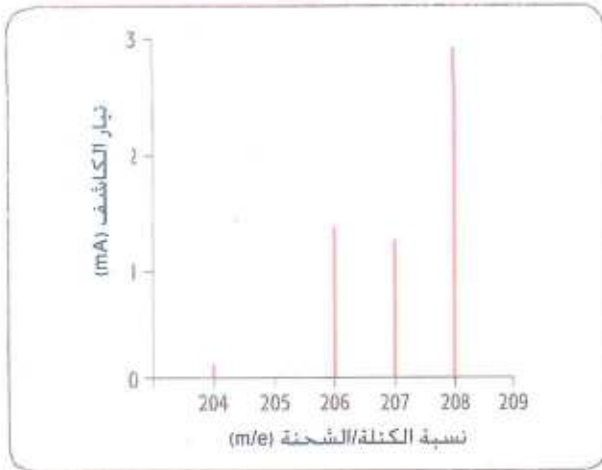
3.1 الكتل الذرية النسبية

الدقيقة

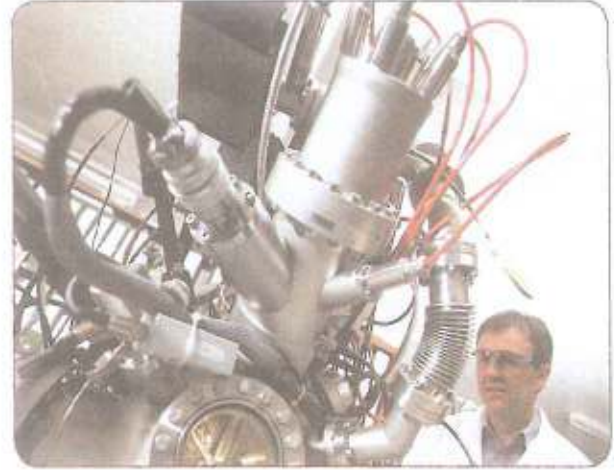
مطياف الكتلة

يستخدم مطياف الكتلة (الشكل 2.1) لقياس الكتلة لكل نظير موجود في عنصر ما. كما يقارن أيضاً الكميات المتوافرة من كل نظير-الوفرة النسبية. يظهر الشكل 3.1 مخططاً مبسطاً لقياس الطيف. لا يتوقع منك أن تعرف تفاصيل عمل مقياس الكتلة، ولكن من المفيد فهم كيفية الوصول إلى النتائج.

يجري تحويل ذرات العنصر في العينة المتبخرة إلى أيونات. ثم يصل تيار الأيونات إلى مكشاف بعد حركتها بحقل مغناطيسي قوي. وكلما ازدادت شدة الحقل المغناطيسي، كلما ازداد وصول أيونات النظائر الأكثر ثقلًا إلى المكشاف.



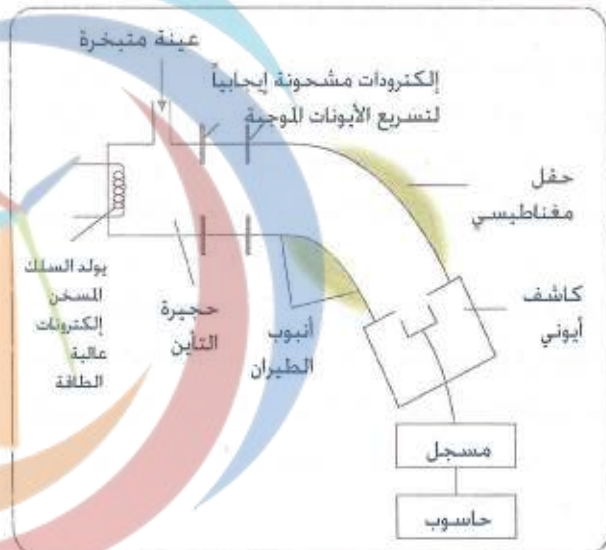
الشكل 4.1 طيف الكتلة لعينة الرصاص.



الشكل 2.1 مطياف الكتلة هو جهاز ضخم ومعقد

الوفرة النسبية %	الكتلة النظرية
2	204
24	206
22	207
52	208
100	المجموع

الجدول 1.1 المعطيات من الشكل 4.1



الشكل 3.1 مخطط مبسط لمطياف الكتلة.

الحقيقة
يمكن استعمال مطيافية الكتلة ذات المسبر المكروي للجزري للتحقق من أن مبيداً حشرياً قد التصق على سطح نبات محصود بعد أن جرى رشه به.

حديد A من أطياف الكتلة

تستعمل المعطيات التي نحصل عليها من مطياف الكتلة لحساب الكتلة الذرية النسبية لعنصر بدقة بالغة. لحساب الكتلة الذرية النسبية نتبع الطريقة التالية:

- نضرب كل كتلة نظيرية بالنسبة المئوية لوفرتها.

• نجمع الأعداد الناتجة

• نقسم على 100.

نستعمل هذه الطريقة لحساب الكتلة الذرية النسبية للنيترون من طيف كتلته الموضح في الشكل 5.1.

لطيف الكتلة الخاص بالنيترون ثلاث قيم:

20 N (90.9%) 21 N (0.3%) 22 N (8.8%)

ويكون المكشاف موصولة بحاسوب يُظهر طيف الكتلة الذي يبين الوفرة النسبية على المحور الشاقولي ونسبة كتلة الأيون إلى شحنته (m/e) على المحور الأفقي. يظهر الشكل 4.1 طيف كتلة نموذجي لعينة من الرصاص. كما يظهر في الجدول 1.1 كيف تفسر المعطيات.

تعطي قيم m/e في حال الأيونات المشحونة إيجابياً شحنة فردية عدد النيوكليونات في النظير الذي جرى كشفه. يبين الجدول 1.1 الخاص بالرصاص أن 52% من الرصاص هو من النظير ذي الكتلة النظرية 208. والباقي هو من الرصاص 204 (2%) والرصاص 206 (24%) والرصاص 207 (22%).

وتكون A_r للنيترون هي:

$$A_r = \frac{(20.0 \times 90.9) + (21.0 \times 0.3) + (22.0 \times 8.8)}{100} = 20.2$$

لاحظ أن هذا الجواب معطى بثلاثة أرقام معنوية. وهذا متوافق مع المعطيات المتوفرة.

الحقيقة

يمكن لطيف الكتلة العالي التفريق أن يعطي كئلاً نظيرية نسببية دقيقة جداً. مثلاً $O^{16} = 15.995$ و $S^{32} = 31.972$. ويستطيع الكيميائيون بفضل ذلك التمييز بين جزيئات مثل SO_2 و S_2 اللتين تبدوان أن لهما الكتلة الجزيئية النسبية ذاتها.

4.1 كمية المادة

المول وثابت أفوكادرو

نُبين لنا صيغة مركب عدد ذرات كل عنصر الموجودة في الصيغة الواحدة أو الجزيء الواحد من هذا المركب. ففي الماء نعرف أن ذرتين من الهيدروجين ($A_r = 1.0$) نتحدان بذرة من الأكسجين ($A_r = 16.0$). ولذلك فإن نسبة كتل ذرات الهيدروجين إلى ذرات الأكسجين في جزيء الماء تساوي 2:16. ومهما يكن عدد جزيئات الماء تكون النسبة دوماً ذاتها. ولكن حتى وإن أخذنا كتلة 1000 ذرة، فهي من الصغر بحيث يصعب وزنها. علينا إذن أن نزيد العدد أكثر بكثير للوصول إلى كمية من المادة يسهل وزنها.

إن الكتلة الذرية النسبية أو الكتلة المولية النسبية لمادة مقاسة بالغرامات تُسمى مولاً من هذه المادة. أي أن مولاً من الصوديوم ($A_r = 23.0$) يزن 23.0 g. ونكتب اختصاراً المول mol. ونعزف المول بدلالة النظير الكربون-12 المعياري.

إن مولاً من مادة هو كمية من هذه المادة تضم العدد نفسه من جسيمات محددة (ذرات أو جزيئات أو أيونات) الذي تضمه ما مقداره تماماً 12 g من نظير الكربون-12 من الذرات.

ونشير غالباً إلى كتلة مول من المادة على أنها الكتلة المولية

(اختصاراً M)، وواحدة الكتلة المولية هي $g \cdot mol^{-1}$.

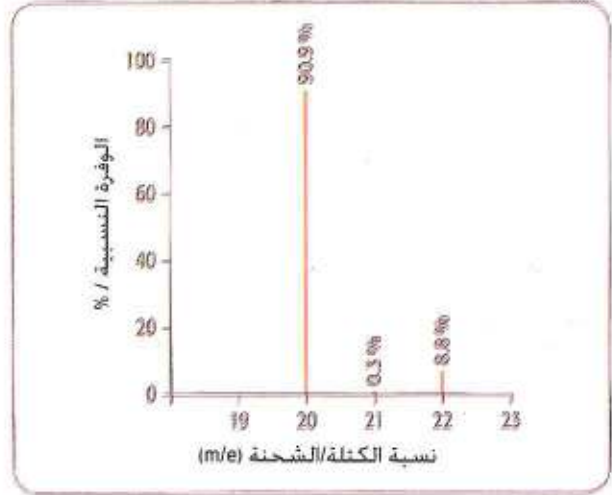
إن عدد الذرات في مول من الذرات كبير جداً، 6.02×10^{23} ذرة.

ويسمى هذا العدد ثابت أفوكادرو (أو عدد أفوكادرو)، ويُرمز له بـ L . يُطبق ثابت أفوكادرو على الذرات والجزيئات والأيونات والإلكترونات.

وهكذا في 1 مول من الصوديوم يوجد 6.02×10^{23} من ذرات

الصوديوم وفي 1 مول من كلوريد الصوديوم يوجد 6.02×10^{23}

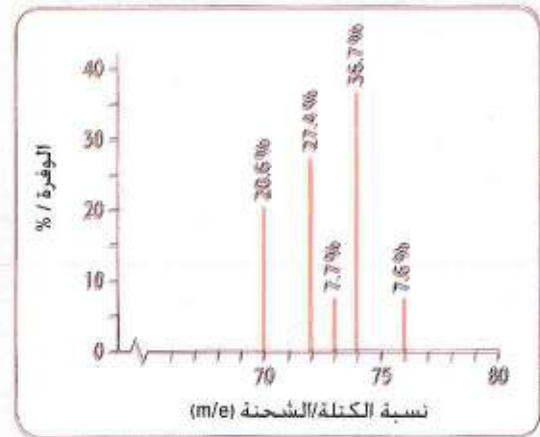
من أيونات الصوديوم و 6.02×10^{23} من أيونات الكلوريد.



الشكل 5.1 طيف الكتلة للنيترون Ne.

اختبر معلوماتك

2 انظر إلى طيف الكتلة الخاص بالجرمانيوم Ge.



الشكل 6.1 طيف الكتلة للجرمانيوم Ge.

a. اكتب الصيغة النظرية لنظير الجرمانيوم الأثقل.

b. استعمل النسبة المئوية لوفرة كل نظير لحساب الكتلة

الذرية النسبية للجرمانيوم.

الكتلة المولية لـ NaCl =

$$35.5 + 23.0 = 58.5 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{عدد المولات (mol)} &= \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكتلة المولية}} \\ &= \frac{117.0}{58.5} \\ &= 2.0 \text{ mol} \end{aligned}$$



الشكل 18. من اليسار إلى اليمين، مول واحد من كل من النحاس والبروم، والكربون، والزنك، والرصاص.

اختبر معلوماتك

1. a استعمال قيم $N = 14.0$ $Fe = 55.8$ A_r ،
 $S = 32.1$ $O = 16.0$ لحساب كمية المادة بالمولات في كل مما يأتي:
 i. 10.7 g من ذرات الكبريت
 ii. 64.2 g من جزيئات الكبريت S_8
 iii. 60.45 g من نترات الحديد الثلاثية (III) $Fe(NO_3)_3$
 b. استعمال قيمة ثابت أفوكادرو لحساب العدد الكلي للذرات في
 7.10 g من ذرات الكلور.
 (قيمة A_r $Cl = 35.5$)

لإيجاد كتلة مادة موجودة في عدد معين من المولات، يلزمنا إعادة ترتيب المعادلة:

$$\text{عدد المولات (mol)} = \frac{\text{كتلة المادة بالغرامات (g)}}{\text{الكتلة المولية (g.mol}^{-1}\text{)}}$$

كتلة المادة بالغرامات (g)

$$= \text{عدد المولات (mol)} \times \text{الكتلة المولية (g.mol}^{-1}\text{)}$$

من المهم في كل مرة أن نوضح ماهية الجسيمات التي نشير إليها. فإذا قلنا فقط «مولات من الكلور»، فمن غير الواضح أنقص ذرات الكلور أم جزيئات الكلور؟! إن مولاً من جزيئات الكلور Cl_2 يضم 6.02×10^{23} من جزيئات الكلور ولكنه يضم مثلي هذا العدد من ذرات الكلور لوجود ذرتين من الكلور في كل جزيء من الكلور.



الشكل 7.1 كان أميديو أفوكادرو (1856-1776). وهو عالم إيطالي أول من استنتج أن الحجوم المتساوية من الغازات تضم أعداداً متساوية من الجزيئات. ومع أن ثابت أفوكادرو قد سمي باسمه، فقد قام علماء آخرون بحساب عدد الجسيمات الموجودة في مول واحد.

الحقيقة

يُعطى ثابت أفوكادرو الرمز L . وهذا لأن قيمته قد حُسبت للمرة الأولى من قبل يوهان جوزيف لوشميدت (1821) - Johann Joseph Loschmidt (1895). كان لوشميدت أسنّاداً في الكيمياء الفيزيائية في جامعة فيينا.

المولات والكتلة

إن الوحدة الأساسية للكتلة في الجملّة الدولية (SI) هي الكيلوغرام. ولكنه كتلة ضخمة للاستعمال في العمل التجريبي الكيميائي. ولهذا يفضل الكيميائيون استعمال الكتلة المولية النسبية أو كتلة الصيغة بالغرامات ($1000 \text{ g} = 1 \text{ kg}$). يمكنك إيجاد عدد المولات من مادة باستعمال كتلة المادة والكتلة الذرية النسبية (A_r) أو الكتلة الجزيئية النسبية (M_r).

$$\text{عدد المولات (mol)} = \frac{\text{كتلة المادة بالغرامات (g)}}{\text{الكتلة المولية (g.mol}^{-1}\text{)}}$$

مثال محلول

ما عدد مولات كلوريد الصوديوم الموجودة في 117.0 g من كلوريد الصوديوم، NaCl ؟
 (قيم A_r $Cl = 35.5$ $Na = 23.0$)



الشكل 9.1 في تفاعل الحديد مع الكبريت ينتج سلفيد الحديد. تستطيع أن نحسب تماماً كمية الحديد اللازمة للتفاعل مع الكبريت وكتلة الناتج المتشكلة بمعرفة الكتلة المولية لكل من التفاعلات والمعادلة الكيميائية الموزونة.

ولايجاد كتلة المواد الناتجة عن تفاعل كيميائي

نستعمل:

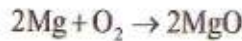
• كتلة التفاعلات

• الكتلة المولية للتفاعلات

• المعادلة الموزونة

مثال محلول

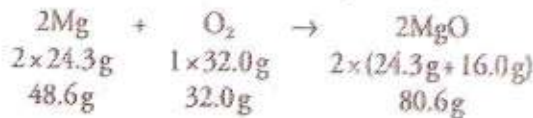
3. يحترق المغنيزيوم في الأكسجين مشكلاً أكسيد المغنيزيوم



يمكننا حساب كتلة الأكسجين اللازم ليتفاعل مع مول واحد من المغنيزيوم. كما يمكننا حساب كتلة أكسيد المغنيزيوم المتشكل.

المرحلة الأولى اكتب المعادلة الموزونة

المرحلة الثانية اضرب كتلة الصيغة مقدره بالغرامات بالعدد الستوكيومترى الموافق في المعادلة.



من هذا الحساب يمكننا أن نستنتج أنه

• يلزمنا 32.0 g من الأكسجين لكي تفاعل تماماً مع

48.6 g من المغنيزيوم

• يتشكل لدينا 80.6 g من أكسيد المغنيزيوم.

مثال محلول

2. ما هي كتلة هيدروكسيد الصوديوم NaOH الموجودة في 0.25 mol من هيدروكسيد الصوديوم؟

(A_r قيم: H = 1.0, Na = 23.0, O = 16.0)

الكتلة المولية لـ NaOH

$$16.0 + 23.0 + 1.0 = 40.0 \text{ g.mol}^{-1}$$

الكتلة = عدد المولات \times الكتلة المولية

$$= 0.25 \times 40.0 \text{ g} = 10.0 \text{ g NaOH}$$

اختبر معلوماتك

4. استعمل قيم A_r الآتية (C = 12.0, Fe = 55.8, H = 1.0, O = 16.0, Na = 23.0). احسب كتلة ما يلي:

a. 0.20 مولاً من ثنائي أكسيد الكربون. CO_2

b. 0.050 مولاً من كربونات الصوديوم. Na_2CO_3

c. 5.00 مولاً من هيدروكسيد الحديد (III). $\text{Fe}(\text{OH})_2$

5.1 حسابات المول

الكتل المتفاعلة

عند مفاعلة المواد الكيميائية بعضها مع بعض يلزمنا معرفة ما

هي الكتلة اللازمة من كل متفاعل بحيث تتفاعل بتمامها دون

مخلفات. لحساب ذلك يلزمنا معرفة المعادلة الكيميائية التي

تظهر لنا نسبة مولات المتفاعلات والمنتجات. أي ما يُسمى الأمثال

التفاعلية أو ستوكيومترية المعادلة. مثلاً في التفاعل:



يتفاعل مول واحد من أكسيد الحديد (III) مع ثلاثة مولات من

أحادي أكسيد الكربون ليعطي مولين من الحديد وثلاثة مولات من

ثنائي أكسيد الكربون. إن ستوكيومترية المعادلة هي 1:3:2:3

تُسمى الأعداد الكبيرة المتضمنة في المعادلة (3,2,3) الأعداد

الستوكيومترية (الأمثال التفاعلية).

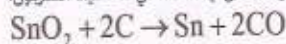
الحقيقة

تأتي كلمة «ستوكيومترية» من كلمتين يونانيتين تعنيان «عنصر» و«قياس».

احسب الكتلة الأعظمية التي تتشكل من بيروكسيد الصوديوم عندما يُحرق 4.60 g من الصوديوم في زيادة من الأكسجين.

$$(A_r \text{ قيم}) \quad O = 16.0 \quad Na = 23.0$$

b. يجري إرجاع القصدير (IV) إلى قصدير بالكربون يتشكل أيضاً أحادي أكسيد الكربون.



احسب كتلة الكربون التي تتفاعل تماماً مع 14.0 g من أكسيد القصدير (IV). قَدِّم إجابتك بثلاثة أرقام معنوية.

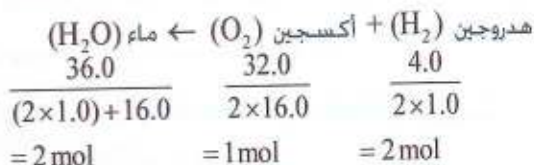
$$(A_r \text{ قيم}) \quad Sn = 118.7 \quad C = 12.0 \quad O = 16.0$$

ستوكيومترية تفاعل

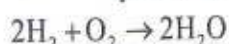
نجد ستوكيومترية تفاعل إذا علمنا مقادير كل من المتفاعلات التي تتفاعل مع بعضها بعضاً تماماً والمقادير المنتجة من كل منتج.

مثلاً، إذا فاعلنا 4.0 g من الهيدروجين مع 32.0 g من الأكسجين.

نحصل على 36.0 g من الماء (قيم A_r : $H = 1.0$ ، $O = 16.0$)



إنّ هذه النسبة هي نسبة الأعداد الستوكيومترية في المعادلة. لذا فالعادلة هي:



ما يزال بالإمكان استنتاج ستوكيومترية هذا التفاعل حتى وإن كنا نجهل كتلة الأكسجين المتفاعلة. إنّ نسبة الهيدروجين إلى الماء هي 1:1. ولكن هناك ذرة أكسجين وحيدة في جزيء الماء. أي نصف الكمية الموجودة في جزيء الأكسجين. لذا فإن النسبة المولية للأكسجين إلى الماء في المعادلة يجب أن تكون واحد إلى اثنين 1:2.

اختبر معلوماتك

6. يتفاعل 56.2 g من السِّلكون Si مع ما قدره تماماً 284.0 g

من الكلور. Cl_2 ليشكّل 340.2 g من كلوريد السِّلكون (IV).

$SiCl_4$. استعمل هذه المعلومة لحساب ستوكيومترية التفاعل.

$$(A_r \text{ قيم}) \quad Si = 28.1 \quad Cl = 35.5$$

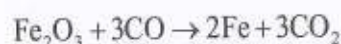
إذا حرقنا 12.15 g من المغنيزيوم (0.5 mol) نحصل على

20.15 g من أكسيد المغنيزيوم لأنّ ستوكيومترية التفاعل تظهر أنّه مقابل كل مول من المغنيزيوم المحترق نحصل على العدد نفسه من مولات أكسيد المغنيزيوم

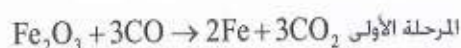
في هذا النوع من الحسابات لا يلزمنا دائماً معرفة الكتلة المولية لكل مادة متفاعلة. أما إذا كان هنالك زيادة في أحد المتفاعلات أو أكثر. فلا نحتاج إلا لمعرفة كتلة المتفاعل غير الزائدة بالغرامات. وكذلك كتلته المولية (وتسمى بالمادة المحددة للتفاعل).

مثال محلول

4. يتفاعل الحديد مع أحادي أكسيد الكربون ليعطي الحديد وثاني أكسيد الكربون.



احسب الكتلة الأعظمية من الحديد الناتج عندما يجري إرجاع 798 g من أكسيد الحديد (III) بزيادة من أحادي أكسيد الكربون. (قيم A_r : $O = 16.0$ ، $Fe = 55.8$)



المرحلة الثانية مول واحد من أكسيد الحديد (III) ← 2 مول من الحديد

$$2 \times 55.8 \leftarrow (2 \times 55.8) + (3 \times 16.0)$$

$$111.6 \text{ g Fe} \leftarrow 159.6 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

$$798 \times \frac{111.6}{159.6} \leftarrow$$

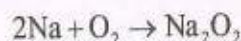
$$798 \text{ g}$$

$$= 558 \text{ g Fe}$$

يلاحظ أننا في المرحلة الثالثة استعملنا النسب لحساب كمية الحديد المنتج من 798 g من أكسيد الحديد (III).

اختبر معلوماتك

5. يتفاعل الصوديوم مع زيادة من الأكسجين ليشكّل بيروكسيد الصوديوم. Na_2O_2



الأرقام المعنوية

عندما نقوم بحسابات كيميائية، فمن المهم إعطاء الجواب بعدد من الأرقام المعنوية يتواءم مع المعطيات. تظهر الأمثلة التالية العدد 526.8 مدوراً إلى أعداد مختلفة من الأرقام المعنوية:

مدوراً إلى أربعة أرقام معنوية: 526.8

مدوراً إلى ثلاثة أرقام معنوية: 527

مدوراً إلى رقمين معنويين: 530

عند كتابة إجابة حساب معين يجب أن تكون الإجابة بالعدد نفسه من الأرقام المعنوية التي هي للمعطيات ذات العدد الأقل من الأرقام المعنوية.

مثال محلولة

5. ما عدد مولات أكسيد الكالسيوم الموجودة في 2.9g من

أكسيد الكالسيوم؟

(قيم A_r : $O = 16.0$, $Ca = 40.1$)

إذا قسمت 2.9 على 56.1 حصل على 0.051693... إن أقل

عدد للأرقام المعنوية في المعطيات هو 2 (الكتلة 2.9g). لذلك فإن

جوابك يجب أن يُعطى برقمين معنويين لا أكثر: 0.052 mol

ملاحظة 1: الأصفار قبل عدد ما هي ليست أرقاماً معنوية. مثلاً

0.004 هو عدد برقم معنوي واحد.

ملاحظة 2: بعد الفاصلة العشرية، تعدّ الأصفار الواقعة بعد

العدد أرقاماً معنوية. مثلاً 0.0040 هو عدد برقمين معنويين و

0.00400 هو عدد بثلاثة أرقام معنوية.

ملاحظة 3: إذا كنت تجري حساباً على عدة مراحل، فلا تجر

تدويرات في المراحل البينية. دَوِّرْ في المرحلة النهائية.

التركيب بالنسبة المئوية بالكتلة

نستطيع استعمال صيغة مركب والكتل الذرية النسبية لحساب

النسبة المئوية الكتلية لعنصر معين في المركب.

النسبة المئوية الكتلية % =

$100 \times \frac{\text{الكتلة الذرية} \times \text{عدد مولات عنصر محدد في المركب}}{\text{الكتلة المولية للمركب}}$

مثال محلولة

6. احسب النسبة المئوية الكتلية للحديد في أكسيد الحديد (III) Fe_2O_3 .

(قيم A_r : $O = 16.0$, $Fe = 55.8$)

النسبة المئوية الكتلية للحديد %

$\frac{2 \times 55.8}{(2 \times 55.8) + (3 \times 16.0)} \times 100 =$

69.9% =



الشكل 10.1 فلز الحديد غير النقي Fe_2O_3 . يمكننا حساب كتلة الحديد التي يمكن الحصول عليها من Fe_2O_3 باستعمال الكتل المولية.

اختبر معلوماتك

7. احسب النسبة المئوية الكتلية للكربون في الإيثانول.

C_2H_5OH

(قيم A_r : $H = 1.0$, $O = 16.0$, $C = 12.0$)

الصيغ التجريبية (الخبرية)

الصيغة التجريبية لمركب هي نسبة الأعداد الصحيحة الأبسط

للعناصر الموجودة في الجزيء أو واحدة الصيغة. في حين تُظهر

الصيغة الجزيئية لمركب العدد الكلي لذرات كل عنصر موجود في

الجزيء.

يُظهر الجدول 2.1 الصيغ الجزيئية والتجريبية لعدد من المركبات.

* إن صيغة مركب أيوني هي دوماً صيغته التجريبية.

* إن الصيغ التجريبية والصيغ الجزيئية للجزيئات اللاعضوية البسيطة

هي على الغالب ذاتها.

* للجزيئات العضوية على الغالب صيغ تجريبية وجزيئية مختلفة

* احسب النسبة المولية للمغنيزيوم إلى الأكسجين

$$(A_r: O = 16.0, Mg = 24.3)$$

$$\frac{0.486 \text{ g}}{24.3 \text{ g.mol}^{-1}} = 0.0200 \text{ mol} = \text{Mg}$$

$$\frac{0.320 \text{ g}}{16.0 \text{ g.mol}^{-1}} = 0.0200 \text{ mol} = \text{عدد مولات الأكسجين}$$

إن النسبة الأبسط للمغنيزيوم إلى الأكسجين هي 1:1

لذلك فإن الصيغة التجريبية لأكسيد المغنيزيوم هي MgO

8. عندما يحترق 1.55 g من الفسفور احتراقاً كاملاً نحصل

على 3.55 g من أكسيد الفسفور. استنتج الصيغة

التجريبية لهذا الأكسيد.

$$(A_r: O = 16.0, P = 31.0)$$

O P

الخطوة 1 سجل كتلة كل عنصر

1.55 g 3.55 - 1.55 = 2.00 g

الخطوة 2 قسّم على الكتل الذرية

1.55 g 2.00 g

$$\frac{1.55 \text{ g}}{31.0 \text{ g.mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol}$$

$$\frac{2.00 \text{ g}}{16.0 \text{ g.mol}^{-1}} = 0.125 \text{ mol}$$

الخطوة 3 قسّم على الرقم الأصغر

$$\frac{0.05}{0.05} = 1$$

$$\frac{0.125}{0.05} = 2.5$$

الخطوة 4 إذا لزم الأمر أوجد النسبة الأصغر من الأعداد الصحيحة للوصول إلى الصيغة التجريبية



إذا لزم الأمر أوجد النسبة الأصغر من الأعداد الصحيحة للوصول إلى الصيغة التجريبية

الحقيقة

يجب أن يكون المركب العضوي نقياً جداً حتى نحسب صيغته التجريبية. يستعمل الكيميائيون غالباً الكروماتوغرافيا الغازية لتنقية المركبات قبل القيام بتحليل الصيغة.

المركب	الصيغة التجريبية	الصيغة الجزيئية
ماء	H_2O	H_2O
بيروكسيد الهيدروجين	HO	H_2O_2
ثنائي أكسيد الكبريت	SO_2	SO_2
البيوتان	C_2H_5	C_4H_{10}
حلقي الهكسان	CH_2	C_6H_{12}

الجدول 2.1 بعض الصيغ الجزيئية والتجريبية

اختبر معلوماتك

8 اكتب الصيغ التجريبية لـ:

- الهيدرازين N_2H_4
- الأوكتان C_8H_{18}
- البنزن C_6H_6
- النشادر NH_3

يمكن إيجاد الصيغة التجريبية بتعيين كتلة كل من العناصر

الموجودة في عينة المركب. يمكن الوصول إلى ذلك في بعض المركبات بالاحتراق.

أمثلة محلولة

7. استنتج صيغة أكسيد المغنيزيوم. نصل إلى هذه الصيغة

كما يلي:

* احرق كمية معروفة من المغنيزيوم 0.486 g في زيادة من الأكسجين

* سجل كتلة أكسيد المغنيزيوم المتشكل 0.806 g

* احسب كتلة الأكسجين المتحددة مع المغنيزيوم

$$(0.806 - 0.486) \text{ g} = 0.320 \text{ g}$$

يمكن أيضاً استنتاج الصيغة التجريبية ابتداءً من المعطيات التي

تعطي النسب المئوية الكتلية للعناصر في مركب كيميائي.

مثال محلول

9. يضم مركب من الكربون والهيدروجين 85.7% من

الكربون و 14.3% من الهيدروجين كتلياً. استنتج

الصيغة التجريبية للمركب الهيدروكربوني.

$$(A_r: H = 1.0, C = 12.0)$$

الخطوة 2 قسم الكتلة المولية النسبية على كتلة الصيغة

$$\frac{187.8}{93.9} = 2$$

التجريبية:

الخطوة 3 اضرب عدد الذرات في الصيغة التجريبية بالعدد من

الخطوة 2: $2 \times \text{CH}_2\text{Br}$ وبهذا تكون الصيغة الجزيئية $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$

H

14.3

C

85.7

الخطوة 1 سجل النسبة المولية الكتلية

$$\frac{14.3}{1.0} = 14.3$$

$$\frac{85.7}{12.0} = 7.142$$

الخطوة 2 قسم على قيم A_r

$$\frac{14.3}{7.142} = 2$$

$$\frac{7.142}{7.142} = 1$$

الخطوة 3 قسم على العدد الأصغر

الصيغة التجريبية هي CH_2

اختبر معلوماتك

10. يعطي الجدول أدناه الصيغ التجريبية والكتل المولية لثلاثة مركبات A, B, C. أوجد الصيغ الجزيئية لكل من هذه المركبات.

(قيم A_r : $\text{C} = 12.0$, $\text{H} = 1.0$, $\text{Cl} = 35.5$)

الركب	الصيغة التجريبية	M_r
A	C_3H_5	82
B	CCl_3	237
C	CH_3	112

اختبر معلوماتك

9. إن التركيب الكتلي لهيدروكربون هو 10% من الهيدروجين و 90% من الكربون. استنتج الصيغة التجريبية لهذا المركب.

(قيم A_r : $\text{C} = 12.0$, $\text{H} = 1.0$)

الصيغ الجزيئية

تظهر الصيغة الجزيئية العدد الفعلي للذرات الموجودة في الجزيء. والصيغة الجزيئية أكثر فائدة من الصيغة التجريبية. نستعمل الصيغة الجزيئية لكتابة المعادلات الموزونة وحساب الكتل المولية. إن الصيغة الجزيئية هي دوماً من مضاعفات الصيغة التجريبية. مثلاً الصيغة الجزيئية للأيثان C_2H_6 هي ضعف الصيغة التجريبية CH_3 .

نحتاج لإيجاد الصيغة الجزيئية معرفة:

- الكتلة المولية النسبية للمركب
- الصيغة التجريبية

مثال محلول

لمركب الصيغة التجريبية CH_2Br ، كتلته المولية النسبية هي

107.8. استنتج الصيغة الجزيئية لهذا المركب.

(قيم A_r : $\text{C} = 12.0$, $\text{H} = 1.0$, $\text{Br} = 79.9$)

الخطوة 1 أوجد كتلة الصيغة التجريبية:

$$12.0 + (2 \times 1.0) + 79.9 = 93.9$$

6.1 الصيغ الكيميائية والمعادلات الكيميائية

استنتاج الصيغة

إن البنية الإلكترونية تختلف العناصر في مركب ما هي التي تحدد صيغة المركب. تتعين صيغة مركب أيوني بالشحنات الموجودة على كل أيون. إن عدد الشحنات الموجبة يساوي عدد الشحنات السالبة بحيث تكون الشحنة الكلية للمركب معدومة. يمكننا إيجاد صيغة مركب إذا علمنا شحنات الأيونات. يُظهر الشكل 11.1 شحنات بعض الأيونات البسيطة مع ربطها بموقع العنصر في الجدول الدوري. للجدول الدوري للمدرس 18 مجموعة لأن العناصر الانتقالية قد جرى ترقيمها على أنها مجموعات من 3 إلى 12. وهكذا جُدد الأليوم في المجموعة 13 والكلور في المجموعة 17. في حالة أيون معدن بسيط من المجموعتين 1 و 2، تكون قيمة الشحنة الموجبة معادلة لرقم المجموعة في الجدول. في حالة أيون معدن بسيط من المجموعة 13 تكون قيمة الشحنة +3. بينما في حالة أيون لا-معدن بسيط من المجموعة 15 إلى 17، فإن قيمة الشحنة السالبة تساوي 18 مطروح منها رقم المجموعة. أما الشحنات على أيونات المعادن الانتقالية فهي متنوعة. مثلاً للحديد نوعان من الأيونات: Fe^{2+} و Fe^{3+} (الشكل 12.1).

الحقيقة

عادة ما تُكتب صيغة أكسيد الحديد (II) FeO . غير أنها لا توجد أبداً نقية في الطبيعة وهي تضم دائماً بعضاً من أيونات الحديد (III) إضافة إلى أيونات الحديد (II). إن صيغتها الفعلية هي $[\text{Fe}_{(0.86)}^{2+} \text{Fe}_{(0.095)}^{3+}] \text{O}^{2-}$ وهي معتدلة كهربائياً.

أمثلة محلولة

11 استنتج صيغة كلوريد المغنيزيوم.

الأيونات الموجودة Mg^{2+} و Cl^- . لتحقيق الاعتدال الكهربائي، نحتاج أيونين Cl^- مقابل أيون من Mg^{2+} . $(-1 \times 2) + (+2 \times 1) = 0$. والصيغة هي MgCl_2 .

12 استنتج صيغة أكسيد الألمنيوم.

الأيونات الموجودة Al^{3+} و O^{2-} . لتحقيق الاعتدال الكهربائي، يلزمنا ثلاثة أيونات O^{2-} مقابل أيونين من Al^{3+} . $(-2 \times 3) + (+3 \times 2) = 0$. والصيغة هي Al_2O_3 .

يجري تعيين صيغة مركب تشاركي من عدد الإلكترونات اللازمة لملء الطبقة السطحية لكل ذرة فيه. بصورة عامة، تشكل ذرات الكربون أربع روابط مع الذرات الأخرى، وتشكل ذرات الهالوجين والهيدروجين رابطة واحدة، بينما تشكل ذرة الأكسجين رابطتين. وهكذا فإن صيغة الماء H_2O تتبع هذه القاعدة، إن صيغة الميثان هي CH_4 بحيث ترتبط كل ذرة الكربون بأربع ذرات هيدروجين. ومع ذلك هنالك الكثير من الاستثناءات لهذه القواعد.

تُسمى المركبات الحاوية على أيونين بسيطين أحدهما معدني والآخر لا-معدني بإضافة «يد» إلى نهاية اسم العنصر اللامعدني.

صوديوم + كلور \leftarrow كلوريد الصوديوم
زنك + كبريت \leftarrow كبريتيد الزنك

تسمى الأيونات المركبة الحاوية أكسجين بإضافة «ات». فعلى سبيل المثال، يضم أيون الكبريتات كبريت وأكسجين، ويضم أيون الفوسفات الفسفور والأكسجين.

المجموعة								0
I	II		III	IV	V	VI	VII	
Li^+	Be^{2+}					O^{2-}	F^-	
Na^+	Mg^{2+}		Al^{3+}			S^{2-}	Cl^-	
K^+	Ca^{2+}	عنصر انتقالي	Ga^{3+}				Br^-	
Rb^+	Sr^{2+}						I^-	

الشكل 11.1 الشحنتات على بعض الأيونات البسيطة مرتبط بموقعها في الجدول الدوري.

تسمى الأيونات التي تضم أكثر من نوع من الذرات الأيونات المركبة. يظهر الجدول 3.1 صيغ بعض الجذور التي يجب أن تعرفها. نحصل على صيغة مركب أيوني بموازنة شحنتات الأيونات فيه.

الأيون	الصيغة
الأمونيوم	NH_4^+
الكربونات	CO_3^{2-}
الكربونات الحامضية	HCO_3^-
الهيدروكسيد	OH^-
النترات	NO_3^-
الفوسفات	PO_4^{3-}
الكبريتات	SO_4^{2-}

الجدول 3.1 صيغ بعض الأيونات المركبة الشائعة



الشكل 12.1 كلوريد الحديد (III) (إلى اليسار) وكلوريد الحديد (II) (إلى اليمين). يضم كلا المركبين الحديد والكلور، ولكن لهما صيغتان مختلفتان.

اختبر معلوماتك

11. اكتب صيغ كل من المركبات التالية:

- نترات المغنيزيوم
- كبريتات الكالسيوم
- يوديد الصوديوم
- بروميد الهيدروجين
- كبريتيد الصوديوم

b سم كل من المركبات التالية:

- Na_3PO_4
- $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- AlCl_3
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

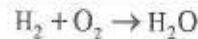
موازنة المعادلات الكيميائية

عندما تتفاعل المواد الكيميائية، لا يمكن للذرات أن تتكون أو تفنى. لذلك يجب أن يكون لكل نوع من الذرات في جهة التفاعلات العدد نفسه في جهة المنتجات. والمعادلة المرمزة ما هي إلا طريقة مختزلة لوصف تفاعل كيميائي. فهي تظهر نوع الذرات في التفاعلات وعددها وكذلك نوع الذرات في المنتجات وعددها. إذا كان عدد الذرات من كل نوع هو نفسه في التفاعلات والمنتجات نقول إن المعادلة موزونة. اتبع الأمثلة التالية لترى كيفية موازنة معادلة.

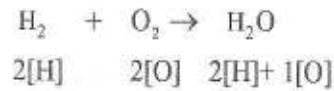
أمثلة محلولة

13. موازنة معادلة

الخطوة 1 اكتب صيغ كل المواد والنواحي. مثلاً:

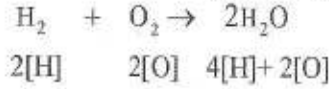


الخطوة 2 عدد ذرات كل من التفاعلات والمنتجات.

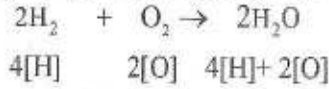


الخطوة 3 وازن إحدى الذرات بوضع عدد أمام أحد التفاعلات أو

المنتجات. في مثالنا هذا يلزم موازنة ذرات الأكسجين في الجهة اليمنى بحيث تصبح مساوية في العدد لذرات الأكسجين في الجهة اليسرى. تذكر أن العدد ما قبل الصيغة بضرب جميع عدد الذرات داخل الصيغة. فمثلاً في $2\text{H}_2\text{O}$ لدينا أربع ذرات هيدروجين وذرتا أكسجين.



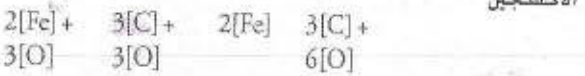
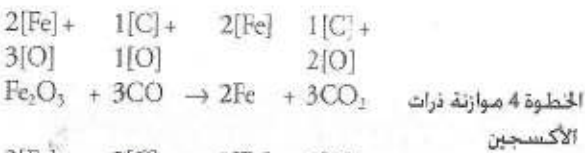
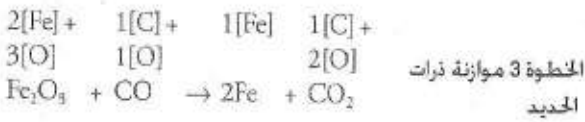
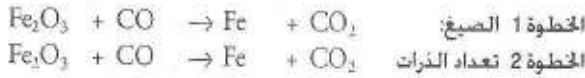
الخطوة 4 تابع الموازنة بالطريقة ذاتها. بحيث توازن نوعاً واحداً من الذرات في كل مرة إلى أن تنتهي من موازنة جميع أنواع الذرات.



لاحظ أنه عند موازنة معادلة يتوجب عليك عدم تغيير صيغ أي من التفاعلات أو المنتجات.

14. اكتب معادلة موزونة لتفاعل أكسيد الحديد (III) مع أحادي

أكسيد الكربون لتشكيل الحديد وثاني أكسيد الكربون.



لاحظ أنه في الخطوة 4 يأتي الأكسجين الموجود في CO_2 من مركبين Fe_2O_3 و CO . وبغية موازنة المعادلة، فإنه يتوجب على عدد ذرات الأكسجين التي مصدرها أكسيد الحديد أن يساوي عدد ذرات الأكسجين التي مصدرها أحادي أكسيد الكربون.



الشكل 13.1 تفاعل كربونات الكالسيوم مع حمض كلور الماء. إن معادلة هذا التفاعل مع رموز الحال للمواد الكيميائية هي:

$$\text{CaCO}_3(s) + 2\text{HCl}(aq) \rightarrow \text{CaCl}_2(aq) + \text{CO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$$

موازنة المعادلات الأيونية

عندما تنحل المركبات الأيونية في الماء، فإن الأيونات تنفصل بعضها عن بعض. فمثلاً:



تضم المركبات الأيونية أملاحاً مثل بروميد الصوديوم، وكبريتات المغنيزيوم، ونترات الأمونيوم. كما تضم الحموض والأسس أيونات.

فمثلاً نجد أيونات $\text{H}^+(aq)$ و $\text{Cl}^-(aq)$ في حمض كلور الماء و $\text{Na}^+(aq)$ و $\text{OH}^-(aq)$ في هيدروكسيد الصوديوم.

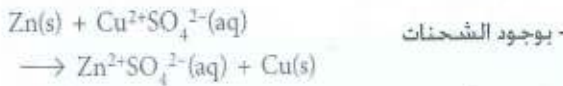
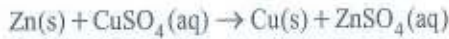
وتشمل العديد من التفاعلات الكيميائية في المحاليل المائية مركبات أيونية، وتسهم فقط بعض الأيونات في المحلول بهذه التفاعلات.

وتسمى الأيونات التي لا تؤدي دوراً في التفاعل

الأيونات الشاهدة

إن المعادلة الأيونية أبسط من المعادلة الكيميائية الكاملة. إذ تبين فقط الأيونات أو غيرها من الجسيمات التي تتفاعل، ولا تظهر فيها الأيونات الشاهدة. قارن المعادلة الكاملة لتفاعل الزنك مع المحلول المائي لكبريتات النحاس (II) مع المعادلة الأيونية.

- المعادلة الكيميائية الكاملة



في المعادلة الأيونية سوف تلاحظ أنه:

• لا توجد أيونات كبريتات- إنها أيونات شاهدة كأنها لم تتغير

• كل من الشحنات والذرات موزونة

اختبر معلوماتك

12 اكتب معادلات موزونة للتفاعلات التالية:

a. يتفاعل الحديد مع حمض كلور الماء ليعطي كلوريد الحديد (II) و FeCl_2 والهيدروجين.

b. بنفكك هيدروكسيد الألمنيوم $\text{Al}(\text{OH})_3$ عند التسخين ليعطي أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 والماء.

c. يحترق الهكسان C_6H_{14} في جو من الأكسجين ليعطي ثاني أكسيد الكربون والماء.

استعمال رموز الحال

قد نجد من المفيد أحياناً أن نعين الحالات الفيزيائية للمتفاعلات والمنتجات في تفاعل كيميائي. ويكون هذا مهماً على وجه الخصوص عند مناقشة التوازن الكيميائي وسرعة التفاعلات. نستعمل رموز الحالة التالية:

• (s) صلب

• (l) سائل

• (g) غاز

• (aq) محلول مائي

نكتب رموز الحالة بعد صيغة كل مادة متفاعلة أو ناتجة. فمثلاً:



اختبر معلوماتك

13 اكتب معادلات موزونة، تضم رموز الحال، للتفاعلات التالية:

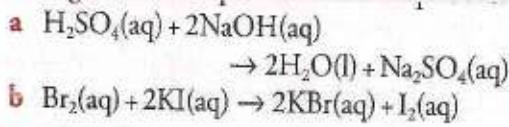
a. تتفاعل كربونات الكالسيوم الصلبة مع محلول حمض كلور الماء لتعطي الماء وثنائي أكسيد الكربون ومحلولاً مائياً من كلوريد الكالسيوم

b. يتفاعل محلول مائي من كبريتات الزنك ZnSO_4 مع محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم. النواتج هي راسب من

هيدروكسيد الزنك $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ومحلول مائي من كبريتات الصوديوم.

اختبر معلوماتك

14. حوّل المعادلات الكاملة إلى معادلات أيونية:



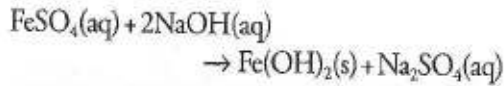
يفضل الكيميائيون عادة كتابة المعادلات الأيونية عند دراسة تفاعلات الترسيب. وتفاعل الترسيب هو تفاعل بين محلولين مائين ليعطي راسباً صلباً. يمكن تبسيط طريقة كتابة المعادلة الأيونية لهذا النوع من التفاعلات. كل ما يلزمك هو:

- كتابة صيغة الراسب على أنه ناتج (أو منتج)
- كتابة الأيونات التي تشكل الراسب على أنها متفاعلات.

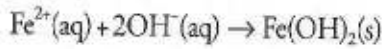
مثال محلول

17. يتفاعل محلول مائي من كبريتات الحديد (II) مع محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم. يتشكل راسب من هيدروكسيد الحديد (II). مع محلول مائي من كبريتات الصوديوم.

اكتب المعادلة الكاملة الموزونة:

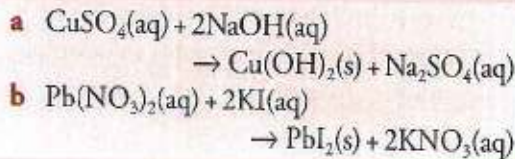


المعادلة الأيونية هي:



اختبر معلوماتك

15. اكتب المعادلات الأيونية لتفاعلات الترسيب الآتية:



تظهر الأمثلة التالية كيف تُعبر المعادلة الكاملة إلى معادلة أيونية.

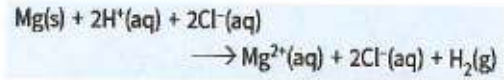
أمثلة محلولة

15. كتابة معادلة أيونية

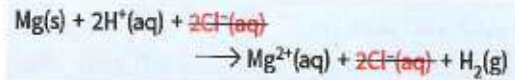
الخطوة 1 اكتب المعادلة الكاملة الموزونة.



الخطوة 2 اكتب كل الأيونات الموجودة. أي متفاعل أو منتج له رمز حال (s) أو (l) أو (g). أو هو جزيء في المحلول الكلور $\text{Cl}_2(\text{aq})$ مثلاً. لا يُشظّر إلى أيونات.



الخطوة 3 اشطب الأيونات التي تظهر في كلا طرفي المعادلة (الأيونات الشاهدة)



الخطوة 4 اكتب المعادلة خلوّاً من الأيونات الشاهدة.

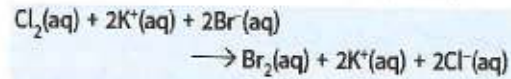


16. اكتب المعادلة الأيونية لتفاعل المحلول المائي للكلور مع المحلول المائي لبروميد البوتاسيوم. إنّ النواتج هي محلول البروم والمحلول المائي لكلوريد البوتاسيوم.

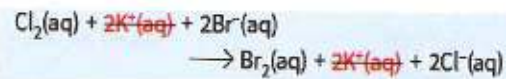
الخطوة 1 المعادلة الكاملة الموزونة:



الخطوة 2 الأيونات الموجودة



الخطوة 3 اشطب الأيونات الشاهدة



الخطوة 4 اكتب المعادلة الأيونية النهائية





الشكل 14.1 يجب ضبط تركيز الكلور في مياه حوض السباحة بعناية.

كثيراً ما يحتاج حساب كتلة المادة الموجودة في محلول معلوم التركيز والحجم للقيام بهذا يجب:

- إعادة ترتيب معادلة التركيز:

$$n = c \cdot V$$

عدد المولات = التركيز × الحجم

- ضرب عدد مولات المادة المذابة بكتلتها المولية

$$\text{كتلة المادة المذابة (g)} =$$

$$\text{عدد المولات (mol)} \times \text{الكتلة المولية (g mol}^{-1}\text{)} = m = n \cdot M_r$$

مثال محلول

19. احسب كتلة كبريتات النحاس الالامائية (II) في 55 cm³ من محلول مائي لكبريتات النحاس (II) بتركيز 0.20 mol dm⁻³ (قيم: A_r: Cu = 63.5, O = 16.0, S = 32.1)

$$\begin{aligned} \text{الخطوة 1 حوّل cm}^3 \text{ إلى dm}^3: \\ &= \frac{55}{1000} = 0.055 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{الخطوة 2 عدد المولات} = \text{التركيز (mol dm}^{-3}\text{)} \times \text{حجم المحلول (dm}^3\text{)} \\ &= 0.20 \times 0.055 = 0.011 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{الخطوة 3 الكتلة (g)} \\ \text{عدد المولات (mol)} \times \text{الكتلة المولية (g mol}^{-1}\text{)} \\ &= 0.011 \times (63.5 + 32.1 + (4 \times 16.0)) = 1.8 \text{ g} \end{aligned}$$

والإجابة معطاة برقمين معنويين.

7.1 المحاليل والتركيز

حساب تركيز محلول

إنّ تركيز محلول هو كمية المادة المنحلة أو المذابة في مذيب ما لتحضير 1 dm³ من المحلول. والمذيب هو عادة الماء. يوجد 1000 cm³ في الديسيمتر المكعب. عند إذابة مول واحد من مركب لتحضير 1 dm³ من المحلول، يكون التركيز 1 mol dm⁻³. تركيز محلول = (mol dm⁻³)

$$\frac{\text{عدد مولات المادة المذابة (mol)}}{\text{حجم المحلول (dm}^3\text{)}}$$

نستعمل المصطلحات «مركز» و«مدد» للإشارة إلى الكمية النسبية للمادة المذابة في المحلول. فالمحلول ذو التركيز المنخفض من المذاب هو م حلو مدد. أما إذا كان المحلول عالي التركيز من المذاب فهو محلول مركز.

عند القيام بحسابات تدخل فيها التراكيز مقدرة بالـ mol dm⁻³ يلزمنا:

- تحويل الكتلة من غرامات إلى ما يكافئها من مولات
- تحويل الـ cm³ إلى الـ dm³ (بقسمة العدد مقدراً بالـ cm³ على 1000)

مثال محلول

18. احسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم NaOH مقدراً بالـ mol dm⁻³ في محلول حجمه 250 cm³ ويضم 2.0 g من هيدروكسيد الصوديوم.

$$\text{(قيمة } M_r \text{ لـ NaOH: 40.0)}$$

الخطوة 1 حوّل الغرامات إلى ما يكافئها من مولات:

$$\frac{2.0}{40.0} = 0.050 \text{ mol NaOH}$$

الخطوة 2 حوّل الـ cm³ إلى الـ dm³:

$$250 \text{ cm}^3 = \frac{250}{1000} \text{ dm}^3 = 0.25 \text{ dm}^3$$

الخطوة 3 احسب التركيز

$$\frac{0.050 \text{ (mol)}}{0.25 \text{ (dm}^3\text{)}} = 0.20 \text{ mol dm}^{-3}$$

اختبر معلوماتك

16. احسب التركيز مقدراً بالـ mol dm^{-3} للمحاليل التالية:

(قيم: $\text{O} = 16.0$, $\text{Na} = 23.0$, $\text{H} = 1.0$, $\text{C} = 12.0$)

i. محلول من هيدروكسيد الصوديوم NaOH حجمه 50 cm^3 ويحتوي 2.0 g من هيدروكسيد الصوديوم.

ii. محلول من حمض الخل $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ حجمه 250 cm^3 ويحتوي 12.0 g من حمض الخل.

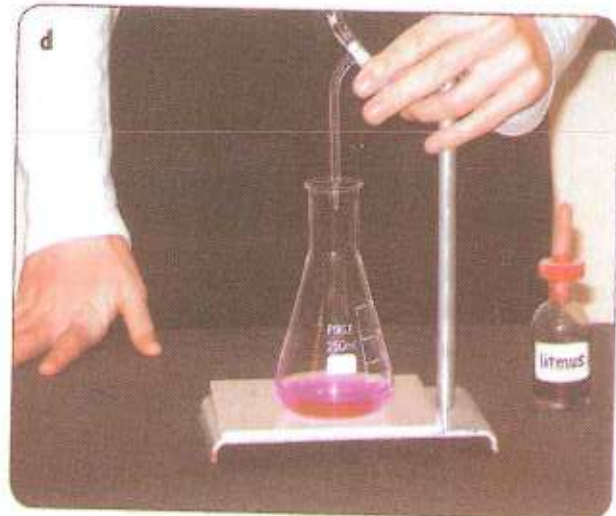
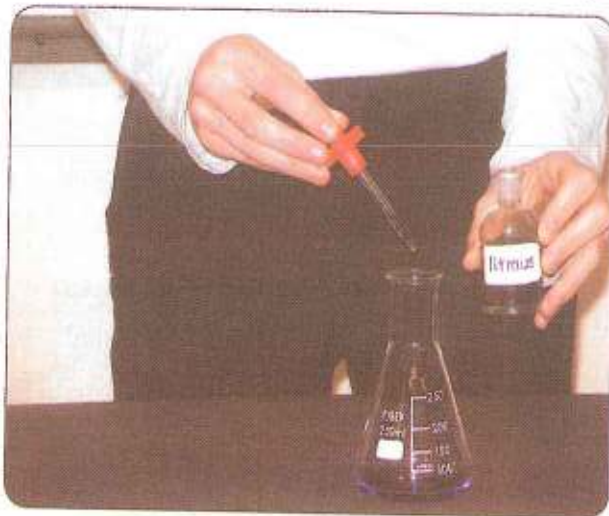
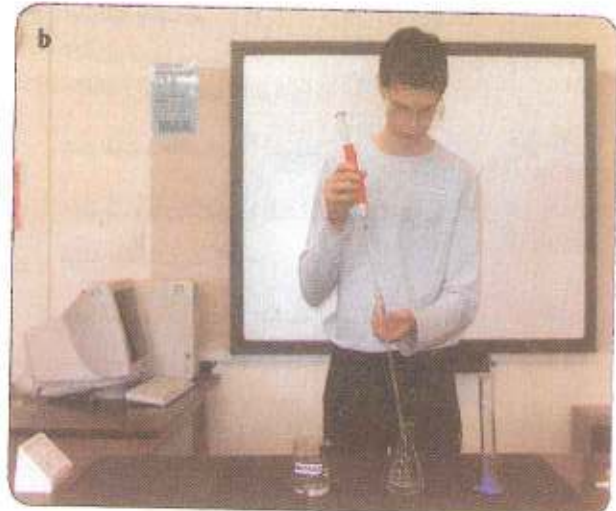
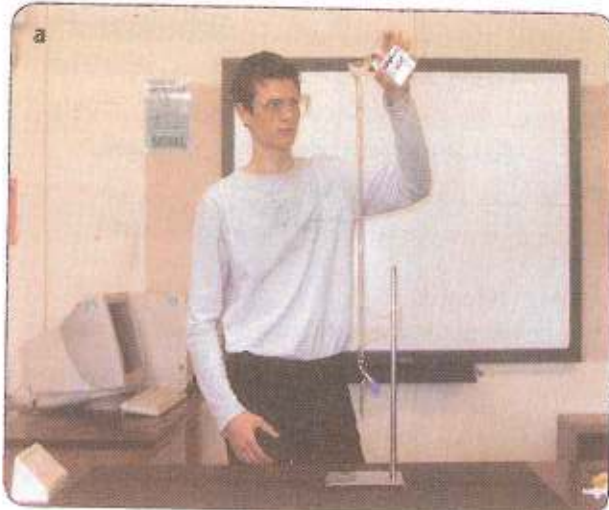
b احسب عدد مولات المذاب في المحاليل التالية:

i. 40 cm^3 من محلول مائي من حمض الأزوت بتركيز 0.2 mol dm^{-3}

ii. 50 cm^3 من محلول مائي من هيدروكسيد الكالسيوم بتركيز 0.01 mol dm^{-3}

كيفية إجراء المعايرة الحجمية

نستعمل طريقة تسمى المعايرة لتعيين كمية المادة الموجودة في محلول مجهول التركيز. هنالك عدة أنواع مختلفة للمعايرة، وأكثرها شيوعاً معادلة أساس بحمض (الشكل 15.1).



الشكل 15.1 a يُستعمل القمع لملء السحاحة بحمض كلور الماء. b يُستعمل مص مدرج لإضافة حجم قدره 25.0 cm^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى دورق المعايرة. c يُضاف مشعر لوني اسمه عباد الشمس إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم الذي يصبح أزرق اللون. d جرى إضافة 12.5 cm^3 من حمض كلور الماء إلى 25.0 cm^3 من الأساس في دورق المعايرة. أصبح لون عباد الشمس أحمر. مبيناً أن هذا الحجم من الحمض كافٍ لتعديل الأساس.

في كل معايرة لا بد من معرفة ما يلي:

1. المعادلة الموزونة للتفاعل
2. حجم المحلول في السحاحة (في المثال السابق كان حمض كلور الماء)
3. تركيز المحلول في السحاحة
4. حجم المحلول في ورق المعايرة (في المثال السابق كان هيدروكسيد الصوديوم)
5. تركيز المحلول في ورق المعايرة

إذا كنا نعرف أربعاً من هذه المعلومات الخمس، أمكننا حساب الخامسة. وهكذا إذا أردنا أن نحسب تركيز هيدروكسيد الصوديوم في ورق المعايرة يلزمنا معرفة المعلومات الأربع الأولى.

حساب تركيز محلول بالمعايرة

نستعمل المعايرة غالباً لإيجاد التركيز الدقيق لمحلول. يُظهر المثال المحلول 20 الخطوات المتبعة لحساب تركيز محلول من هيدروكسيد الصوديوم عند تعديله بمحلول مائي من حمض الكبريت المعروف التركيز والحجم.

مثال محلول

20. جرى تعديل 25 cm^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم بما مقداره بالضبط 15.10 cm^3 من حمض الكبريت بتركيز $0.200 \text{ mol dm}^{-3}$



احسب تركيز محلول هيدروكسيد الصوديوم مقدراً بالـ mol dm^{-3}
الخطوة 1 احسب مولات الحمض
عدد المولات = التركيز $(\text{mol dm}^{-3}) \times$ حجم المحلول (dm^3)

$$0.200 \times \frac{15.10}{1000} = 0.00302 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$$

الخطوة 2 استعمل ستوكيومترية المعادلة الموزونة لحساب عدد مولات هيدروكسيد الصوديوم NaOH

$$\text{عدد مولات NaOH} = 2 \times \text{عدد مولات الحمض من الخطوة (1)} \\ 0.00302 \times 2 = 0.00604 \text{ mol NaOH}$$

إذا أردنا تعيين تركيز محلول من هيدروكسيد الصوديوم نتبع الطريقة التالية.

- * أحضر حمضاً معلوم التركيز
- * املاً سحاحة بالحمض (بعد أن تكون قد غسلتها بقليل منه).
- * سجّل القراءة الابتدائية للسحاحة.
- * قس حجماً معلوماً من الأساس بالاستعانة بمص مدّج وضعه في ورق معايرة.
- * أضف مشعراً إلى الأساس في ورق المعايرة.
- * أضف الحمض من السحاحة ببطء فوق الأساس في الدورق. حرّك المزيج طيلة الوقت حتى يتغير لون المشعر (نقطة النهاية).
- * سجّل القراءة الأخيرة للسحاحة. إن القراءة الأخيرة مطروح منها القراءة الأولية تسمى العيار. تُعَيّن عادة قيمة العيار الأول بصورة تقريبية.
- * كرّر الطريقة بإضافة الحمض قطرة قطرة عند الاقتراب من نقطة النهاية.
- * كرر الطريقة أيضاً إلى حين الوصول إلى عيارين لا يختلفان الواحد عن الآخر بأكثر من 0.10 cm^3
- * خذ متوسط قيمتي هذين العيارين.

خشن	1	2	3	
37.60	38.65	36.40	34.75	القراءة النهائية للسحاحة / cm^3
2.40	4.00	1.40	0.00	القراءة الابتدائية للسحاحة / cm^3
35.20	34.65	35.00	34.75	العيار / cm^3

عليك أن تدرك أن:

- * كل قراءات السحاحة معطاة بدقة 0.05 cm^3 تُكتب الواحدات على هذا النحو cm^3
- * إن العيارين اللذين لا يختلفان الواحد عن الآخر في المثال السابق إلا بـ 0.01 cm^3 هما 1 و3. لذلك يؤخذ وسطيهما.
- * إن العيار الوسطي هو 34.70 cm^3 .

للحقيقة

تم تطوير أول سحاحة من قبل الفرنسي فرانسوا ديكروازيل François Descoizilles في القرن الثامن عشر. و كان الفرنسي جوزيف غي لوساك Joseph Gay-Lussac أول من استعمل مصطلحي مص وسحاحة في مقالة نُشرت عام 1824.

استنتاج الستوكيومترية بالمعايرة

يمكننا الاستعانة بنتائج المعايرة لإيجاد ستوكيومترية تفاعل. للوصول إلى ذلك، يلزمنا معرفة تركيزي كلا المتفاعلين وحجميهما. يوضح المثال التالي كيفية تعيين ستوكيومترية التفاعل بين هيدروكسيد معدن وحمض.

مثال محلول

21. جرت معايرة 25.0 cm^3 من محلول هيدروكسيد معدن تركيزه $0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$ بمحلول حمض كلور الماء بتركيز $0.200 \text{ mol dm}^{-3}$. لزم تماماً 12.50 cm^3 من محلول حمض كلور الماء لتعديل هيدروكسيد المعدن. استنتج ستوكيومترية هذا التفاعل.

الخطوة 1 احسب عدد مولات كل مادة متفاعلة.
عدد مولات هيدروكسيد المعدن =
التركيز $(\text{mol dm}^{-3}) \times$ حجم المحلول (dm^3)

$$= 0.0500 \times \frac{25.0}{1000} = 1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

عدد مولات حمض كلور الماء =
التركيز $(\text{mol dm}^{-3}) \times$ حجم المحلول (dm^3)

$$= 0.200 \times \frac{12.50}{1000} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

الخطوة 2 استنتج أبسط نسبة مولية بين هيدروكسيد المعدن وحمض كلور الماء.

$1.25 \times 10^{-3} \text{ mol}$ من الهيدروكسيد : $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}$ من الحمض
= 1 هيدروكسيد : 2 حمض

الخطوة 3 اكتب المعادلة



إنّ مولاً من أيونات الهيدروكسيد يعدّل مولاً من أيونات الهيدروجين. ولما كان مول من هيدروكسيد المعدن يعدّل مولين من حمض كلور الماء، فعلى هيدروكسيد المعدن أن يضمّ أيونين من الهيدروكسيد في واحدة الصيغة.

الخطوة 3 حساب تركيز هيدروكسيد الصوديوم NaOH
تركيز محلول $(\text{mol dm}^{-3}) = \frac{\text{عدد المولات المذابة (mol)}}{\text{حجم المحلول (dm}^3\text{)}}$

$$= \frac{0.00604}{0.0250} \\ = 0.242 \text{ mol dm}^{-3}$$

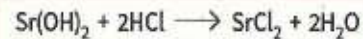
ملاحظة 1 نستعمل في الخطوة الأولى الكاشف (المتفاعل) الذي نعرف حجمه وتركيزه معاً.

ملاحظة 2 نضرب في الخطوة 2 بالعدد 2 لأن المعادلة تظهر أنّ مولين من NaOH يتفاعلان مع مول واحد من حمض الكبريت.

ملاحظة 3 في الخطوة 2 قسمنا على 0.0250 لأننا حولنا من cm^3 إلى dm^3 $\frac{25.0}{1000} = 0.0250$.
ملاحظة 4 أعطيت الإجابة بثلاثة أرقام معنوية لأنّ العدد الأصغر للأرقام المعنوية في المعطيات هو ثلاثة.

اختبر معلوماتك

17. a معادلة تفاعل هيدروكسيد السترونسيوم مع حمض كلور الماء هي:



جرى تعديل 25.0 cm^3 من محلول هيدروكسيد السترونسيوم بمقدار 15.00 cm^3 تماماً من حمض كلور الماء بتركيز $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. احسب تركيز هيدروكسيد السترونسيوم مقدراً بالـ mol dm^{-3} .

b جرى تعديل 20.0 cm^3 من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز $0.400 \text{ mol dm}^{-3}$ بمقدار 25.25 cm^3 تماماً من حمض الكبريت. احسب تركيز حمض الكبريت مقدراً بالـ mol dm^{-3} .
علماً أنّ معادلة التفاعل هي:



23. احسب كتلة الميثان CH_4 الموجودة في 120 cm^3 من الميثان.

$$(16.0 = M_r \text{ للميثان})$$

$$120 \text{ cm}^3 \text{ تعادل } 0.120 \text{ dm}^3$$

$$\text{عدد مولات الميثان} = \text{حجم الميثان} / 24.0 (\text{dm}^3)$$

$$= \frac{0.120}{24.0}$$

$$= 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{إن كتلة الميثان} = 5 \times 10^{-3} \times 16.0$$

$$0.080 \text{ g methane}$$

اختبر معلوماتك

19. a احسب الحجم، مقدراً بالـ dm^3 ، الذي يشغله 26.4 g من ثنائي أكسيد الكربون عند (r.t.p).

$$(\text{قيم } A_r: \text{C} = 12.0, \text{O} = 16.0)$$

b يشغل غاز الهليوم حوجة حجمها 120 cm^3 عند (r.t.p). احسب كتلة الهليوم الموجود في الحوجة.

$$(\text{قيم } A_r: \text{He} = 4.0)$$



الشكل 16.1 على أطباء التخدير أن يكونوا على دراية بحجوم الغازات بحيث يبقى المرضى مخدرين أثناء العمليات الجراحية.

الحقيقة

تضم غرفة كبيرة أبعادها $(4 \text{ m} \times 4 \text{ m} \times 4 \text{ m})$ حوالي 2600 mol من الغاز أي ما يعادل 60 kg من النيتروجين و 17 kg من الأكسجين!

اختبر معلوماتك

18. جرت معايرة 20.0 cm^3 من محلول هيدروكسيد معدن تركيزه $0.0600 \text{ mol dm}^{-3}$ بمحلول حمض كلور الماء بتركيز $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. لزم تماماً 24.00 cm^3 من محلول حمض كلور الماء لتعديل هيدروكسيد المعدن.

a. احسب عدد مولات هيدروكسيد المعدن المستعملة.

b. احسب عدد مولات حمض كلور الماء المستعملة.

c. ما هي أبسط نسبة مولية لهيدروكسيد المعدن إلى حمض كلور الماء.

d. اكتب معادلة موزونة لهذا التفاعل بالاستعانة بإجابات الأسئلة a و b و c. استعمل الرمز M للدلالة على المعدن.

8.1 الحسابات المتعلقة بحجوم الغازات

استعمال الحجم المولي لغاز

اقترح العالم الإيطالي أميديو أفوكادرو عام 1811 أن حجوماً متساوية من كل الغازات تضم العدد نفسه من الجزيئات. ويسمى هذا بفرضية أفوكادرو. إن هذه الفكرة هي صحيحة تقريباً مادام الضغط ليس عالياً جداً أو درجة الحرارة ليست منخفضة جداً.

من المناسب قياس حجوم الغازات عند الدرجة (20°C) والضغط (1 atm) .

يشغل مول واحد من أي غاز عند درجة حرارة الغرفة وضغطها (r.t.p) حجماً قدره 24.0 dm^3 . وهكذا يضم كل من

24.0 dm^3 من ثنائي أكسيد الكربون و 24.0 dm^3 من الهيدروجين مولاً واحداً من جزيئات الغاز.

يمكننا استعمال الحجم المولي الغازي 24.0 dm^3 عند (r.t.p) لإيجاد:

- * حجم كتلة معطاة من غاز أو حجم عدد مولات معطاة من غاز.
- * كتلة حجم معطى من غاز أو عدد مولاته.

أمثلة محلولة

11. احسب حجم 0.40 mol من النيتروجين عند (r.t.p).

$$\text{الحجم} (\text{dm}^3) = 24.0 \times \text{عدد مولات الغاز}$$

$$\text{الحجم} = 0.40 \times 24.0$$

$$= 9.6 \text{ dm}^3$$

تتفاعل المولات الخمس من جزيئات الأكسجين مع كل من الكربون والهيدروجين الموجودين في البروبان. ثلاثة منها كوّنت ثنائي أكسيد الكربون، وبقي مولان من جزيئات الأكسجين يتفاعلان مع الهيدروجين لتشكيل الماء. وثمة أربعة مولات من ذرات الأكسجين في مولين من جزيئات الأكسجين، لذا يتشكل أربعة مولات من الماء.



ولهذا يجب أن يكون هنالك 8 ذرات هيدروجين في جزيء البروبان

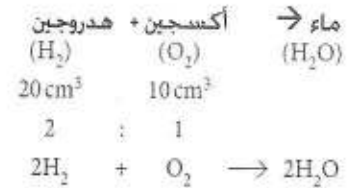


اختبر معلوماتك

20. يتفاعل 50 cm^3 من هيدريد الفسفور الغازي PH_3 مع تماماً 150 cm^3 من الكلور Cl_2 ليعطي ثلاثي كلوريد الفسفور السائل و 150 cm^3 من غاز كلوريد الهيدروجين HCl .
- a. ما عدد مولات الكلور التي تتفاعل مع مول واحد من الهيدريد الغازي؟
- b. استنتج صيغة هيدريد الفسفور.
- c. اكتب معادلة موازنة لهذا التفاعل.

حجوم الغازات والستوكيومترية

يمكننا استعمال نسبة حجوم الغازات المتفاعلة للوصول إلى ستوكيومترية التفاعل. إذا مرّجنا 20 cm^3 من الهيدروجين مع 10 cm^3 من الأكسجين وفجرنا المزيج، نجد أنّ الغازات قد تفاعلت بعضها مع بعض تماماً ولم يتبقّ أي أثر من الأكسجين أو الهيدروجين. ووفقاً لفرضية أفوكادرو فإنّ حجوماً متساوية من الغازات تضمّن الأعداد نفسها من الجزيئات، ومن ثمّ الأعداد نفسها من مولات الغازات. وهكذا فإنّ النسبة المولية للهيدروجين إلى الأكسجين هي 2 إلى 1. يمكننا تلخيص هذا كما يلي:



ويمكننا أن نعمم هذه الفكرة على التجارب عند حرق الهيدروكربونات. يُظهر المثال التالي كيفية استنتاج صيغة البروبان وستوكيومترية التفاعل. البروبان هو مركب هيدروكربوني أي يضم الكربون والهيدروجين فقط.

مثال محلول

21. عندما يتفاعل تماماً 50 cm^3 من البروبان مع 250 cm^3 من الأكسجين، يتشكل 150 cm^3 من ثنائي أكسيد الكربون.

ماء + ثنائي أكسيد الكربون → أكسجين + بروبان

50 cm^3	250 cm^3	150 cm^3	
1	5	3	النسب المولية

ولأنّ مولاً من البروبان ينتج ثلاثة مولات من ثنائي أكسيد الكربون، فيجب أن يحتوي مول واحد من البروبان على ثلاث مولات من ذرات الكربون.



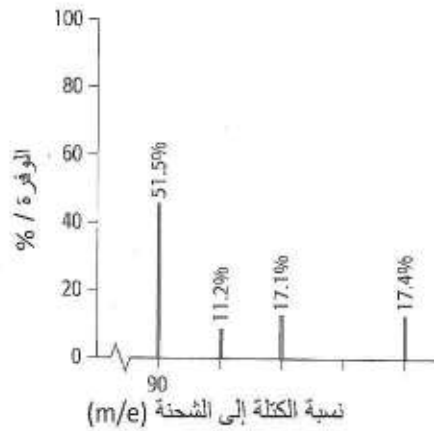
الملخص

- ☐ الكتلة الذرية النسبية لعنصر هي الكتلة الوسيطة الموزونة للذرات الموجودة طبيعياً من هذا العنصر وذلك على سَلَم يكون فيه لذرة الكربون-12 كتلة قدرها تماماً 12 واحدة. تعتمد أيضاً الكتلة المولية النسبية والكتلة النظرية النسبية وكتلة الصيغة النسبية على سَلَم أساسه ^{12}C .
- ☐ يمكن تعيين نوع كل نظير وكميته النسبية بمطابقة الكتلة.
- ☐ يمكن حساب الكتلة الذرية النسبية لعنصر من طيفه الكتلي.
- ☐ المول الواحد من مادة ما هو مقدار المادة الذي يحتوي العدد نفسه من الجسيمات الموجودة في مقدار 12 g تماماً من الكربون-12.
- ☐ ثابت أفوكادرو هو عدد الجسيمات المحددة النوع (ذرات أو أيونات أو جزيئات) الموجودة في مول من هذه الجسيمات.
- ☐ تُظهر الصيغ التجريبية النسبة العددية الصحيحة الأبسط للذرات الداخلة في مركب كيميائي.
- ☐ يمكن حساب الصيغ التجريبية بالاستعانة بكتل العناصر الموجودة وكتلها الذرية النسبية أو من معطيات الاحتراق.
- ☐ تُظهر الصيغ الجزيئية العدد الكلي لذرات كل عنصر موجود في جزيء واحد أو في وحدة صيغة المركب.
- ☐ يمكن حساب الصيغة الجزيئية ابتداءً من الصيغة التجريبية إذا كانت الكتلة الجزيئية النسبية معلومة.
- ☐ يمكن استعمال مفهوم المول لحساب:
 - الكتل المتفاعلة
 - حجوم الغازات
 - حجوم المحاليل وتراكيزها
- ☐ يمكن الوصول إلى ست وكيومترية تفاعل ابتداءً من حسابات تتضمن الكتل المتفاعلة وحجوم الغازات وحجوم المحاليل وتراكيزها.

أسئلة نهاية الفصل

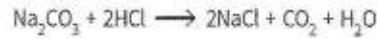
1. أ. ماذا تفهم من العبارة الكتلة الذرية النسبية؟
 ii عينة من البورون لها التركيب النووي الكتلي التالي:
 $^{10}_5\text{B}$ (18.7%)، $^{11}_5\text{B}$ (81.3%)
 احسب قيمة الكتلة الذرية النسبية للبورون. أعط الجواب بثلاثة أرقام معنوية.
 ب. يمكن لأيونات B^{3+} أن تتشكل بقذف البورون الغازي بالإلكترونات عالية الطاقة في مطياف الكتلة. استنتج عدد الإلكترونات في الأيون B^{3+} .
 ج. يوجد البورون في مركبات اسمها بورات
 i. استعمل قيم A_r المعطاة أدناه لحساب الكتلة المولية النسبية لبورات الحديد (iii) $\text{Fe}(\text{BO}_2)_3$.
 (قيم A_r : $\text{O} = 16.0$ ، $\text{Fe} = 55.8$ ، $\text{B} = 10.8$)
 ii. إن الكتلة الذرية النسبية للحديد $\text{Fe} = 55.8$. لماذا لا تكون الكتلة الذرية النسبية الدقيقة عدداً صحيحاً؟
 هذا السؤال هو بخصوص معدنين انتقاليين هما الهافنيوم (Hf) والزركونيوم (Zr).
2. أ. يشكل الهافنيوم بيروكسيداً بالصيغة $\text{HfO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. استعمل قيم A_r المعطاة أدناه لحساب الكتلة المولية النسبية لبيروكسيد الهافنيوم.
 (قيم A_r : $\text{O} = 16.0$ ، $\text{Hf} = 178.5$ ، $\text{H} = 1.0$)
 ب. للهافنيوم نظير له 72 بروتوناً وعدده نيوكليوني 180. اكتب الرمز النظيري لهذا النظير. مظهراً هذه المعلومات.

ج. يظهر أدناه طيف كتلة الزركونيوم.



- i استعمل المعلومات المستفادة من طيف الكتلة لحساب الكتلة الذرية النسبية للزركونيوم. أعط جوابك بثلاثة أرقام معنوية.
- ii تبين أطراف الكتلة العالية الفصل الكتل النظرية النسبية الدقيقة. ماذا نفهم من المصطلح الكتلة النظرية النسبية؟

3 تتفاعل كربونات الصوديوم الصلبة مع حمض كلور الماء مكونة محلولاً مائياً من كلوريد الصوديوم وثنائي أكسيد الكربون والماء.



- أ. أعد كتابة المعادلة مع إضافة رموز الحال.
- ب. احسب عدد مولات حمض كلور الماء اللازمة لتتفاعل تماماً مع 4.15 g من كربونات الصوديوم. (قيم A_r : C = 12.0, Na = 23.0, O = 16.0)
- ج. عرّف مصطلح المول.
- د. جرت معايرة 25.0 cm³ من محلول مائي من كربونات الصوديوم بتركيز 0.0200 mol dm⁻³ بحمض كلور الماء، إنَّ حجم حمض كلور الماء اللازم لمعايرة كربونات الصوديوم تماماً هو 12.50 cm³.
- i احسب عدد مولات كربونات الصوديوم الموجودة في محلول كربونات الصوديوم.
- ii احسب تركيز حمض كلور الماء.
- هـ. ما عدد مولات ثنائي أكسيد الكربون المتشكل عندما يتفاعل 0.200 mol من كربونات الصوديوم مع زيادة من حمض كلور الماء.
- و. احسب حجم هذا العدد من مولات ثنائي أكسيد الكربون عند r.t.p. (يشغل مول واحد من أي غاز عند r.t.p. حجماً قدره 24.0 dm³).

4 الهيدروكربونات هي مركبات من الكربون والهيدروجين فقط. بفرض أن الهيدروكربون Z يتألف من 80% من الكربون و20% من الهيدروجين.
أ. أوجد الصيغة التجريبية للهيدروكربون Z.
(قيم A_r : $H = 1.0$, $C = 12.0$)

ب. إن الكتلة المولية للهيدروكربون Z هي 30.0 g mol^{-1} . استنتج الصيغة الجزيئية له.
ج. عند حرق 50 cm^3 من هيدروكربون Y، فإنه يتفاعل مع حجم قدره تماماً 300 cm^3 من الأكسجين ليشكل 200 cm^3 من ثنائي أكسيد الكربون. يتشكل الماء أيضاً من هذا التفاعل. استنتج معادلة هذا التفاعل. اشرح نقاشك.
د. للبروبان صيغة جزيئية C_3H_8 . احسب كتلة 600 cm^3 من البروبان عند r.t.p. (يشغل مول واحد من أي غاز عند r.t.p. حجماً قدره 24.0 dm^3) (قيم A_r : $H = 1.0$, $C = 12.0$)

5 عندما يتفاعل كلوريد التيتانيوم $TiCl_4$ مع الصوديوم، ينتج كلوريد الصوديوم $NaCl$ والتيتانيوم Ti .
أ. اكتب المعادلة الرمزية الموزونة للتفاعل الحاصل.
ب. ما هي كتلة التيتانيوم الناتج من 380 g من كلوريد التيتانيوم؟ أعط إجابتك بثلاثة أرقام معنوية. (قيم A_r : $Cl = 35.5$, $Ti = 47.9$)
ج. ما هي كتلة التيتانيوم الناتج بتفاعل 46.0 g من الصوديوم؟ أعط إجابتك بثلاثة أرقام معنوية. (قيم A_r : $Na = 23.0$)

6 في هذا السؤال أعط كل إجابتك بثلاثة أرقام معنوية.
يمكن كتابة التفاعل بين $NaOH$ و HCl على الشكل:
 $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
وفق هذا التفاعل، جرى تعديل 15.0 cm^3 من حمض كلور الماء بـ 20.0 cm^3 من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز $0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$.
أ. ما هو حجم كل من (بالـ dm^3):
i الحمض؟
ii الأساس؟
ب. احسب عدد مولات الأساس.
ج. احسب عدد مولات الحمض وتركيزه.

7 أعط كل إجابتك بثلاثة أرقام معنوية.
تتفكك نترات الأمونيوم بالتسخين لتعطي أكسيد النتروجين (I) والماء كما يلي:
 $NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2H_2O(l)$
أ. ما هي كتلة الصيغة لنترات الأمونيوم؟
ب. ما عدد مولات نترات الأمونيوم الموجودة في 0.800 g من الصلب؟
ج. ما حجم غاز N_2O الناتج من هذه الكتلة من نترات الأمونيوم؟

8 أعط كل إجاباتك بثلاثة أرقام معنوية.

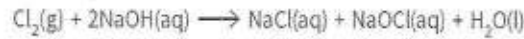
- أ. جرى حل 1.20 dm^3 من غاز كلوريد الهيدروجين في 100 cm^3 من الماء.
i ما عدد مولات غاز كلوريد الهيدروجين الموجودة؟
ii ماذا كان تركيز حمض كلور الماء المتشكل؟
ب. جرت معايرة 25.0 cm^3 من الحمض بهيدروكسيد الصوديوم بتركيز $0.200 \text{ mol dm}^{-3}$ لتشكيل كلوريد الصوديوم NaCl والماء:



- i ما عدد مولات الحمض المستعملة؟
ii احسب حجم هيدروكسيد الصوديوم المستعمل؟

9 أعط كل إجاباتك بثلاثة أرقام معنوية.

جرت مفاعلة 4.80 dm^3 من غاز الكلور مع محلول هيدروكسيد الصوديوم. وكان التفاعل الحاصل هو التالي:



- أ. ما عدد مولات Cl_2 المتفاعلة؟
ب. ما هي كتلة NaOCl المتشكلة؟
ج. إذا كان تركيز NaOH 2.00 mol dm^{-3} ، ما هو حجم محلول هيدروكسيد الصوديوم اللازم؟
د. اكتب المعادلة الأيونية لهذا التفاعل.

10 يتفاعل أكسيد الكالسيوم مع حمض كلور الماء وفق المعادلة:



- أ. ما هي كتلة كلوريد الكالسيوم المتشكلة عندما يتفاعل 28.05 g من أكسيد الكالسيوم مع زيادة من حمض كلور الماء؟
ب. ما هي كتلة حمض كلور الماء المتفاعلة مع 28.05 g من أكسيد الكالسيوم؟
ج. ما هي كتلة الماء الناتج؟

11 عند مزج غاز النشادر مع غاز كلوريد الهيدروجين. فإنهما يتفاعلان ويعطيان كلوريد الأمونيوم الصلب

- أ. اكتب المعادلة الموزونة لهذا التفاعل مع ذكر رموز الحال؟
ب. احسب الكتل المولية للنشادر وكلوريد الهيدروجين وكلوريد الأمونيوم.
ج. عيّن حجمي كل من النشادر وكلوريد الهيدروجين اللازمين للتفاعل عند r.t.p لتشكيل 10.7 g من كلوريد الأمونيوم؟
(يشغل مول واحد من أي غاز عند r.t.p حجماً قدره 24.0 dm^3 .)

2 البنية الذرية

الخصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- وصف إسهام البروتونات والنيوترونات في النوى الذرية بدلالة العدد البروتوني والعدد النيوكليوني
- التمييز بين النظائر على أساس تباين أعداد النيوترونات الموجودة

- تعرّف البروتونات والنيوترونات والإلكترونات ووصفها بدلالة شحناتها النسبية وكتلتها النسبية
- استنتاج سلوك حزم البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في حقل كهربائي
- وصف توزيع الكتلة والشحنات ضمن الذرة
- استنتاج عدد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات الموجودة في كل من الذرات والأيونات بمعرفة الشحنة والعدد البروتوني والنيوكليوني.

1.2 العناصر والذرات

تتكون كل مادة في حياتنا من عناصر كيميائية. لا يمكن لهذه العناصر أن تخضع لمزيد من التجزئة بطرائق كيميائية إلى مواد أبسط. وقليلة هي العناصر، مثل الأزوت والذهب، التي نجدها في الطبيعة كما هي غير متحدة مع عناصر أخرى. في حين أن معظم العناصر توجد متحدة بشكل مركبات. مع عناصر أخرى.

لكل عنصر رمزه الكيميائي الخاص به، والرموز الكيميائية هي في الغالب مشتقة من كلمات لاتينية أو يونانية. يُظهر الجدول 1.2 بعض أمثلة ذلك.

تضم العناصر الكيميائية نوعاً واحداً من الذرات. والذرة هي الجزء الأصغر من العنصر الذي يمكن أن يشارك في تحول كيميائي. تنصف الذرات بأنها لا متناهية في الصغر، إذ يبلغ قطر ذرة الهيدروجين حوالي 10^{-10} m. ولهذا يجب أن تكون أيضاً كتلة ذرة ما صغيرة جداً، فكتلة ذرة الهيدروجين الواحدة 1.67×10^{-27} kg فقط.

العنصر	الرمز
الكربون	C
الليثيوم	Li (من اليونانية 'lithos')
الحديد	Fe (من اللاتينية 'ferrum')
البوتاسيوم	K (من العربية «القوالية» أو من اللاتينية 'kalium')

الجدول 1.2 بعض الأمثلة عن الرموز الكيميائية



الشكل 1.2 شمسنا مكونة إلى حد كبير من الهيدروجين والهيليوم. وهذه صورة مركبة باستعمال الأشعة السينية والتلسكوب الضوئي الشمسي.

2.2 داخل الذرة

بنية الذرة

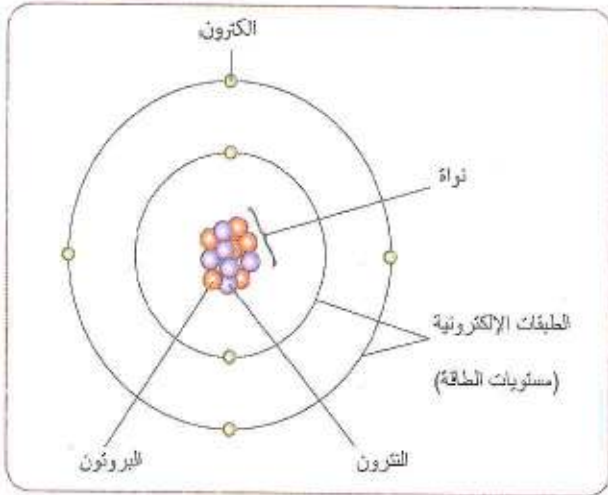
في كل ذرة تتركز كامل الكتلة تقريباً في حيز صغير جداً في مركزها يُسمى **النواة**. تتألف النواة من جسيمات تسمى

نيوكليونات. هنالك نوعان من النيوكليونات: **البروتونات والنيوترونات**.

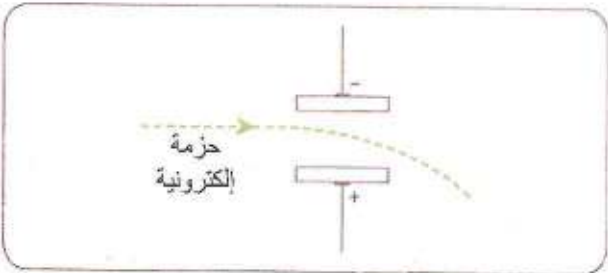
ولذرات العناصر المختلفة أعداد مختلفة من البروتونات. خارج النواة.

هناك جسيمات تُسمى **الإلكترونات** تتحرك في مناطق تسمى

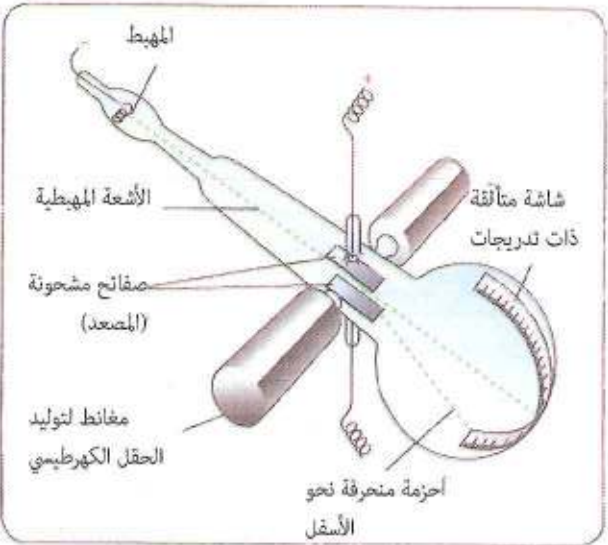
مدارات. (انظر الصفحة 38)



الشكل 3.2 نموذج ذرة الكربون. هذا النموذج ليس دقيقاً جداً لكنه مفيد لفهم ما يحصل للإلكترونات أثناء التفاعلات الكيميائية.



الشكل 4.2 حُرِفَت الحزمة الإلكترونية بعيداً عن الصفيحة المشحونة سلبياً باتجاه الصفيحة المشحونة إيجابياً.



الشكل 5.2 تنحرف حزمة الإلكترونات في أنبوب الأشعة المهبطية بحقل كهرومغناطيسي. يبين اتجاه الانحراف أن الإلكترون مشحون سلبياً

الحقيقة

نقصد بالتقانة النانوية تصميم أجسام وصنعها بحيث يكون لها ثخانة لا تتجاوز بضعة آلاف من الذرات أو أقل. يمكن خريك مجموعات من الذرات من مكان لآخر على سطوح خاصة. وبهذه الطريقة يأمل العلماء، مثلاً، أن يطوروا آلات بالغة الدقة يمكن أن تساعد في إيصال الأدوية بالضبط إلى المكان الذي يحتاجها من الجسم.

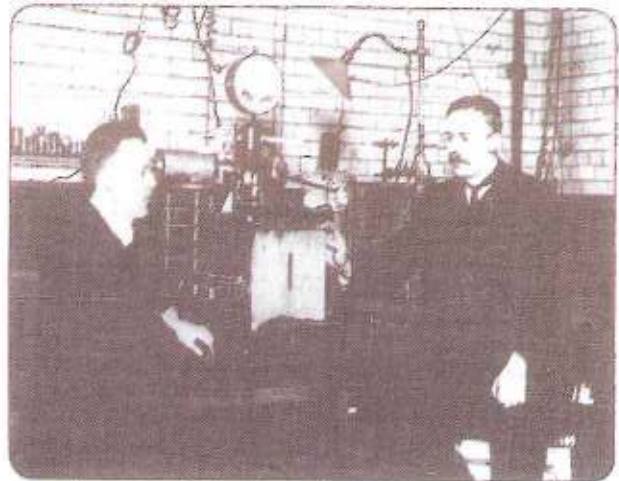
غالباً ما يستعين الكيميائيون بنموذج للذرة يجدونه مناسباً لتحرك فيه الإلكترونات حول النواة في طبقات إلكترونية. ونفع كل طبقية على مسافة محددة عن النواة لها مستواها الطاقية الخاص بها. وفي ذرة معادلة، يساوي عدد الإلكترونات عدد البروتونات. يُظهر الشكل 3.2 نموذجاً بسيطاً لذرة الكربون.

الذرات بالغة الصغر. ولكن نواة ذرة ما أصغر بكثير. فإذا كان قطر الذرة هو بمقاس ملعب لكرة القدم، فإن النواة ستكون بحجم حبة البازلاء. هذا يعني أن الذرة هي معظمها فراغ! وتكون الإلكترونات أصغر بكثير من البروتونات والنيوترونات.

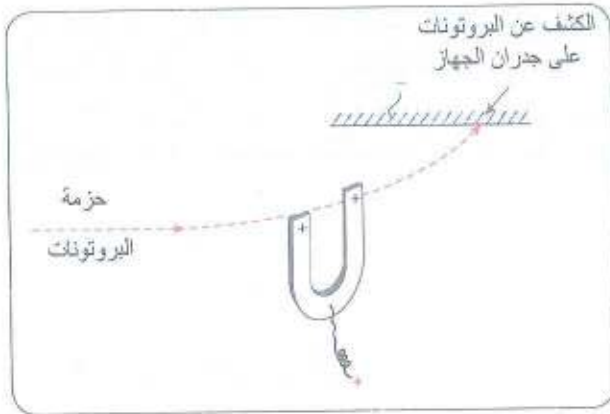
جارب بجسيمات دون-ذرية

يمكننا استنتاج الشحنة الكهربائية للجسيمات دون-الذرية من سلوك حزم من الإلكترونات والبروتونات والنيوترونات في حقول كهربائية. فإذا أطلقنا حزمة من الإلكترونات باتجاه صفيحتين مشحونتين، فستتحرف الإلكترونات مبتعدة عن الصفيحة المشحونة سلبياً وباتجاه الصفيحة الموجبة (الشكل 4.2). مما يدل على أن الإلكترونات مشحونة سلبياً.

يمكن استعمال أنبوب أشعة مهبطية (الشكل 5.2) لتوليد حزم من الإلكترونات. ففي إحدى نهايتي الأنبوب سلك معدني (المهبط) يُسخّن إلى درجات حرارة عالية عندما



الشكل 2.2 إرنست رذرفورد (يسار) وهانس غايغر (يمين) وهما يستعملان جهاز الجسيمات ألفا، أدى تفسير النتائج إلى اقتراح رذرفورد النموذج النووي للذرات.



الشكل 7.2 حُرِفَت حزمة البروتونات مبتعدة عن المنطقة المشحونة إيجابياً، مما يدل على أن البروتون مشحون إيجابياً.

تتطلب هذه التجارب تطبيق فولطيات عالية لإظهار انحراف حزمة البروتونات. يقابل ذلك فولطية منخفضة جداً تلزم لإظهار انحراف حزمة الإلكترونات. تدلنا هذه التجارب على أن كتلة البروتونات أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات. قلو استعمالنا الفولطية نفسها لحرف البروتونات والإلكترونات. فإن انحراف حزمة الإلكترونات سيكون أكبر كثيراً من انحراف حزمة البروتونات. وما ذلك إلا لأن كتلة البروتون أكبر من كتلة الإلكترون بحوالي 2000 مرة.

اختبر معلوماتك

- 1 تمر حزمة من الإلكترونات بجوار صفيحة ذات شحنة سالبة عالية. وعندما تمر هذه الإلكترونات قريباً من الصفيحة، تنحرف مبتعدة عنها.
 - a. ما هو الانحراف الذي تتوقعه، إن وجد، فيما لو جرت إعادة التجربة بحزم البروتونات و/أو النترونات؟ وضح إجابتك.
 - b. ما الجسم دون-الذري (الكرون أو بروتون أو نترون) الأكثر انحرافاً؟ وضح إجابتك.

الكتل والشحنات: ملخص

للإلكترونات والبروتونات والنترونات شحنات وكتل مميزة. وهذه القيم هي من الصغر بحيث يصعب أن تكون مفيدة جداً عند مناقشة الخواص الكيميائية العامة. فمثلاً شحنة الإلكترون الواحد هي $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$. ولهذا فإننا نقارن بين كتل هذه الجسيمات وشحناتها بالاستعانة بشحناتها وكتلتها النسبية. وهذا موضح في الجدول 2.2.

يُطبَّق عليه فولطية منخفض. وفي النهاية الأخرى شاشة متفلورة تتوهج عندما تصدمها الإلكترونات. تصدر الإلكترونات من السلك المسخن ويجري جذبها باتجاه صفيحتين معدنيتين مشحونتين إيجابياً. تشكل الإلكترونات حزمة تمرورها بين الصفيحتين الموجبتين. وعندما تصطدم الحزمة بالشاشة تتولد بقعة من الضوء. إذا طُبِّق حقل كهربائي عبر هذه الحزمة انحرفت (انحنت) الإلكترونات. يظهر لنا من حقيقة أن الإلكترونات تنجذب بسهولة إلى المصعد المشحون إيجابياً وأنها تنحرف بسهولة بتأثير حقل كهربائي أن:

• للإلكترونات شحنة سالبة

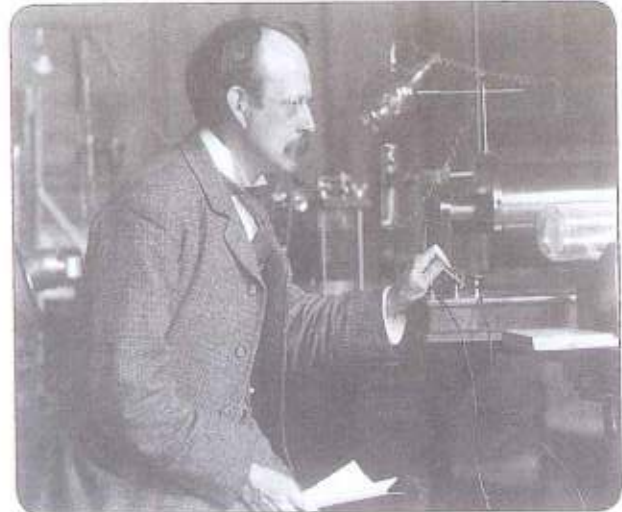
• للإلكترونات كتلة صغيرة جداً.

جرت في السنوات التي تلت تجارب على حزم الإلكترونات والبروتونات والنترونات. وقد أظهرت نتائج هذه التجارب أن:

• حزمة البروتونات تنحرف مبتعدة عن الصفيحة المشحونة إيجابياً. ولأن الشحنات المتماثلة تتدافع، فإن البروتونات يجب أن تكون مشحونة إيجابياً (الشكل 7.2)

• حزمة الإلكترونات تنحرف مقترية من الصفيحة المشحونة إيجابياً. ولأن الشحنات غير المتماثلة تتجاذب، فإن شحنة الإلكترونات يجب أن تكون سالبة

• حزمة النترونات لم تنحرف. وهذا لأنها غير مشحونة.



الشكل 6.2 قام تومسون بحساب نسبة الشحنة إلى الكتلة الخاصة بالإلكترونات. استعمل نتائج التجارب عن الإلكترونات في أنابيب الأشعة المهبطية.

الحقيقة

يعتقد علماء الذرة الآن أن جسيمات أولية تسمى الكواركات والليبتونات هي وحدات البناء التي تتشكل بدءاً منها المادة في أغلبها. وهم يعتقدون أن البروتونات والنترونات مكونة من الكواركات وأن الإلكترون هو أحد أنواع الليبتونات.

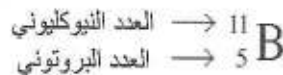
الذرة	العدد النيوكليوني	العدد البروتوني
الـثاناديوم	51	23
الـسترونسيوم	84	38
الـفسفور	31	15

النظائر

إن جميع ذرات العنصر الواحد العدد نفسه من البروتونات. ولكن من الممكن أن يكون لها أعداد مختلفة من النيوترونات. تسمى ذرات العنصر نفسه التي لها أعداد مختلفة من النيوترونات **النظائر**.

النظائر هي ذرات العنصر نفسه بأعداد نيوكليونية (كتلية) مختلفة.

تتمثل نظائر عنصر ما في خواصها الكيميائية لأن لها العدد نفسه من الإلكترونات. وللنظائر خواص فيزيائية متباينة قليلاً. كأن تختلف قليلاً بالكثافة. ويمكننا كتابة رموز للنظائر. إذ نضع الرقم النيوكليوني في أعلى ويسار الرمز الكيميائي والعدد البروتوني في أسفل ويساره. يكتب رمز نظير البورون الذي له خمسة بروتونات و11 نيوكليوناً على النحو:



للهدروجين ثلاثة نظائر. يظهر الشكل 8.2 البنية الذرية ورموز نظائر الهدروجين الثلاثة.

عموماً عند الكتابة عن النظائر، يلجأ الكيميائيون إلى تسميتها بدون كتابة العدد البروتوني.

الحقيقة

يمكن للنظائر أن تكون ذات نشاط إشعاعي أو بدون. ويمكن لنظائر مشعة بعينها انظائر نشيطة إشعاعياً، أن تستعمل للتحقق من تسرب الغاز أو النفط في أنابيب النقل وكذلك للتحقق من ثخانة الورق. كما تستعمل أيضاً في الطب لعلاج بعض أنواع السرطانات ولتحقق نشاط الغدة الدرقية في الحنجرة.

الجسيم دون الذري	الرمز	الكتلة النسبية	الشحنة النسبية
إلكترون	e	$\frac{1}{1836}$	-1
نوترون	n	1	0
بروتون	p	1	+1

الجدول 2.2 مقارنة بين الإلكترونات والبروتونات والنيوترونات.

3.2 عدد النيوكليونات

العدد البرتوني والعدد النيوكليوني

يسمى عدد البروتونات في نواة ذرة ما العدد البرتوني (Z). وهو معروف أيضاً باسم العدد الذري. فلكل ذرة من ذرات العنصر نفسه العدد نفسه من البروتونات في نواتها، والعدد الذري هو الذي يجعل الذرة على ما هي عليه.

فمثلاً يجب أن تكون الذرة ذات العدد البرتوني 11 ذرة عنصر الصوديوم. الجدول الدوري رتب العناصر وفق تزايد أعدادها البروتونية. أما العدد النيوكليوني (A) فهو عدد البروتونات مضافاً إليه عدد النيوترونات في نواة ذرة ما. ويُعرف أيضاً باسم **العدد الكتلي**.

ما عدد النيوترونات؟

نستطيع الاستعانة بالعدد النيوكليوني والعدد البرتوني لإيجاد عدد النيوترونات في ذرة ما. فقلماً كان:

العدد النيوكليوني = عدد البروتونات + عدد النيوترونات
كان:

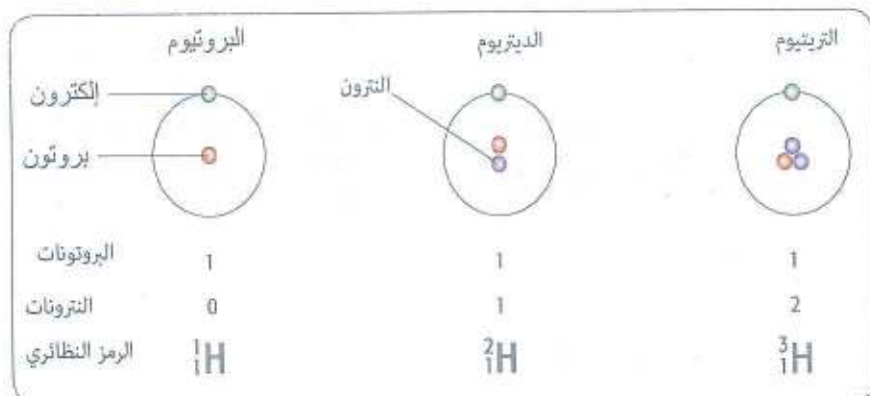
عدد النيوترونات = العدد النيوكليوني - عدد البروتونات
 $= A - Z$

مثلاً، لذرة الألمنيوم عدد نيوكليوني 27 وعدد بروتوني 13. ولهذا فإن لذرة الألمنيوم $27 - 13 = 14$ نيوتراً.

اختبر معلوماتك

2 استعن بالمعلومات الموجودة في الجدول كي تستنتج عدد الإلكترونات والنيوترونات في ذرة معتدلة من:

- الـثاناديوم.
- الـسترونسيوم.
- الـفسفور.



الشكل 28. البنية الذرية ورموز نظائر الهيدروجين الثلاثة.

لأيون الكلور شحنة سالبة وحيدة لأن له 17 بروتوناً (+) و18 إلكترونات (-).



يحمل المغنيزيوم الشحنة (+2) لأن له 12 بروتوناً (+) ولكن له (10) إلكترونات (-) فقط.

الرمز النظائري لأيون المشتق من الكبريت-33 هو $^{33}_{16}\text{S}^{2-}$. لأيون الكبريتيد 16 بروتوناً و17 نيوترون (لأن $33-16=17$) و18 إلكترون (لأن $18=2+16$).

اختبر معلوماتك

4 استنتج عدد الإلكترونات في كل من هذه الأيونات:

- $^{40}_{19}\text{K}^+$ 18e⁻
- $^{15}_7\text{N}^{3-}$ 10e⁻
- $^{18}_8\text{O}^{2-}$ 10e⁻
- $^{71}_{31}\text{Ga}^{3+}$ 28e⁻

ويكتفون بوضع العدد النيوكليوني بعد اسم النظير. مثلاً تسمى نظائر الهيدروجين: الهيدروجين-1 والهيدروجين-2 والهيدروجين-3.

اختبر معلوماتك

3 استعن بالجدول الدوري في الحل.

a. اكتب صيغ نظائر الذرات المعتدلة الآتية

i. البروم-81

ii. الكالسيوم-44

iii. الحديد-58

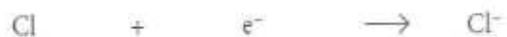
iv. البالاديوم-110

b. ما هو عدد البروتونات والنيوترونات في كل من هذه الذرات؟

4.2 ما عدد البروتونات

والنيوترونات والإلكترونات؟

في الذرة المعتدلة يكون عدد البروتونات ذات الشحنة الموجبة في النواة مساوياً عدد الإلكترونات ذات الشحنة السالبة خارج النواة. عندما تكتسب الذرة إلكترونات أو تخسرها تشكل الأيونات التي هي مشحونة كهربائياً. مثلاً:



أيون كلور
 17 بروتون
 18 إلكترون

اكتسب إلكترون

ذرة كلور
 17 بروتون
 17 إلكترون

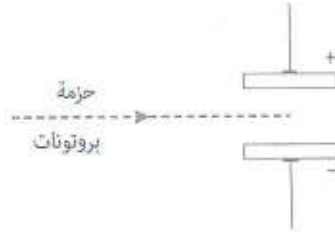
الملخص

- ☐ لكل ذرة بنية داخلية إذ النواة في المركز والإلكترونات المشحونة سلباً مرتبة في طبقات خارج النواة.
- ☐ معظم كتلة الذرة مركزة في النواة التي تضم البروتونات (مشحونة إيجابياً) والنترونات (غير مشحونة).
- ☐ تنحرف حزم البروتونات والإلكترونات بتأثير الحقول الكهربائية ولكن لا تنحرف حزم النترونات.
- ☐ كل ذرات العنصر الواحد لها العدد نفسه من البروتونات. وهذا ما نعبر عنه بالعدد البروتوني (Z). والذي يُسمى أيضاً العدد الذري.
- ☐ العدد النيوكليوني. والذي يُسمى أيضاً العدد الكتلي (A). هو مجموع أعداد البروتونات والنترونات في الذرة.
- ☐ نحصل على عدد النترونات في ذرة بطرح العدد البروتوني من العدد النيوكليوني ($A - Z$).
- ☐ في الذرة المعتدلة عدد الإلكترونات يساوي عدد البروتونات. وعندما يزيد عدد البروتونات على عدد الإلكترونات تصبح الذرة أيوناً مشحوناً إيجابياً. وعندما يزيد عدد الإلكترونات على عدد البروتونات تصبح الذرة أيوناً مشحوناً سلبياً.
- ☐ النظائر هي ذرات لها العدد الذري نفسه ولكن تختلف بالعدد النيوكليوني. وهي تختلف فيما بينها فقط بعدد النترونات التي تضمها.

أسئلة نهاية الفصل

- 1 البورون عنصر من المجموعة 31 من الجدول الدوري.
 - أ. للبورون نظيران. ماذا تفهم من المصطلح نظير؟
 - ب. عين عدد البروتونات والنترونات والإلكترونات في ذرة واحدة معتدلة من ذرات النظير ^{11}B .
 - ج. عين الشحنات والكتل النسبية لـ
 - أ. إلكترون
 - ب. نترون
 - ج. بروتون
- 4 الزركونيوم ^{90}Zr والهافنيوم ^{180}Hf هما معدنان. لأحد نظائر الزركونيوم 40 بروتوناً و 50 نيوكليوناً.
 - أ. اكتب الرمز النظائري لهذا النظير.
 - ب. ما عدد النترونات الموجودة في هذا النظير؟
 - ج. تُولد نظائر الهافنيوم $^{180}\text{Hf}^{2+}$ في مطياف الكتلة. ما عدد الإلكترونات الموجودة في أيون الهافنيوم؟

c إن الجسيمات دون الذرية الموجودة في الزركونيوم والهافنيوم هي الإلكترونات والبروتونات والنترونات. أطلقت حزمة من البروتونات في حقل كهربائي تولده صفيحتان مشحونتان كما هو موضح في المخطط:



i صف سلوك حزمة البروتونات عند عبورها ما بين الصفيحتين المشحونتين. اشرح إجابتك.

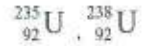
ii صف و اشرح سلوك حزمة النترونات عند عبورها ما بين الصفيحتين المشحونتين.

3 أ. اشرح بنية الذرة مع إعطائك تفاصيل عن الجسيمات دون الذرية الموجودة فيها.
ب. اشرح المصطلحين العدد الذري والعدد النيوكليوني.
ج. انسخ وأكمل الجدول التالي:

الذرة المعتدلة	العدد الذري	العدد النيوكليوني	أعداد كل جسيم دون ذري موجود فيها
Mg	12	24	
Al	13	27	

د. اشرح لماذا تكون الذرات معتدلة.
هـ. لذرة الأكسجين 8 بروتونات في نواتها. علل لماذا لا يمكن أن يكون لها 9 بروتونات.
و. عند حساب الكتلة النسبية لذرة، لا نستعمل كتلة الإلكترونات في الحسابات. علل ذلك.

4 بعبّر الرمز الناليان عن نظيري عنصر اليورانيوم



أ. اشرح دلالة المصطلح نظير.

ب. i لماذا يماثل هذان النظيران؟

ii لماذا يختلفان؟

ج. يمكن تحويل ذرات اليورانيوم في مطياف الكتلة إلى أيون اليورانيوم U^{2+} . عيّن عدد الإلكترونات الموجودة في أيون U^{2+} .

يبين الجدول أدناه نظيري الكلور الموجودين في الطبيعة
أ. انسخ الجدول وأكمله.

$^{37}_{17}\text{Cl}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$	
		عدد البروتونات
		عدد الإلكترونات
		عدد النيوترونات

- ب. الكتلة الذرية النسبية للكلور هي 35.5. ماذا ينبثق ذلك عن الوفرة النسبية لنظيري الكلور الموجودين طبيعياً؟
- ج. يحوي كلوريد المغنيزيوم أيونات المغنيزيوم Mg^{2+} وأيونات الكلوريد Cl^-
 اشرح لماذا يكون أيون المغنيزيوم مشحوناً إيجابياً.
 ii اشرح لماذا يكون أيون الكلوريد مشحوناً بشحنة سالبة وحيدة.

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- ☐ وصف عدد المدارات s و p و d وطاقاتها النسبية والتي
- نوافق الأعداد الكمومية 1 و 2 و 3 وكذلك المدارات 4s و 4p.
- ☐ وصف أشكال المدارات s و p.
- ☐ إعطاء التشكيل الإلكتروني للذرات والأيونات بعد معرفة
- العدد البروتوني والشحنة.
- ☐ شرح مصطلح طاقة التأين واستعماله.
- ☐ شرح العوامل التي تؤثر في طاقات تأين العناصر.

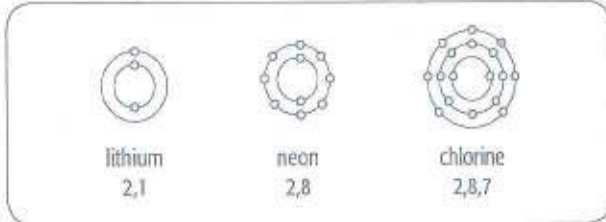
- ☐ شرح مناحي طاقات التأين عبر الدور وهبوطاً
- في المجموعة في الجدول الدوري.
- ☐ استنتاج التشكيلات الإلكترونية للعناصر من
- معطيات طاقات التأين المتتالية
- ☐ تفسير معطيات طاقات التأين المتتالية
- لعنصر بدلالة موقع العنصر في الجدول الدوري

1.3 البنية الإلكترونية البسيطة

لقد رأينا في الصفحة 26 أن الإلكترونات مرتبة خارج النواة في مستويات طاقة أو طبقات كمومية.

يجري ترقيم المستويات الطاقية الرئيسية أو الطبقات الكمومية الرئيسية (الرمز n) على حسب بعدها عن النواة. فالمستوى الطاقى الأدنى $n=1$ هو الأقرب إلى النواة والمستوى الطاقى $n=2$ أبعد وهكذا. إنَّ للإلكترونات في الطبقات الكمومية الأبعد عن النواة طاقة أعلى وهي أقل ارتباطاً بالنواة.

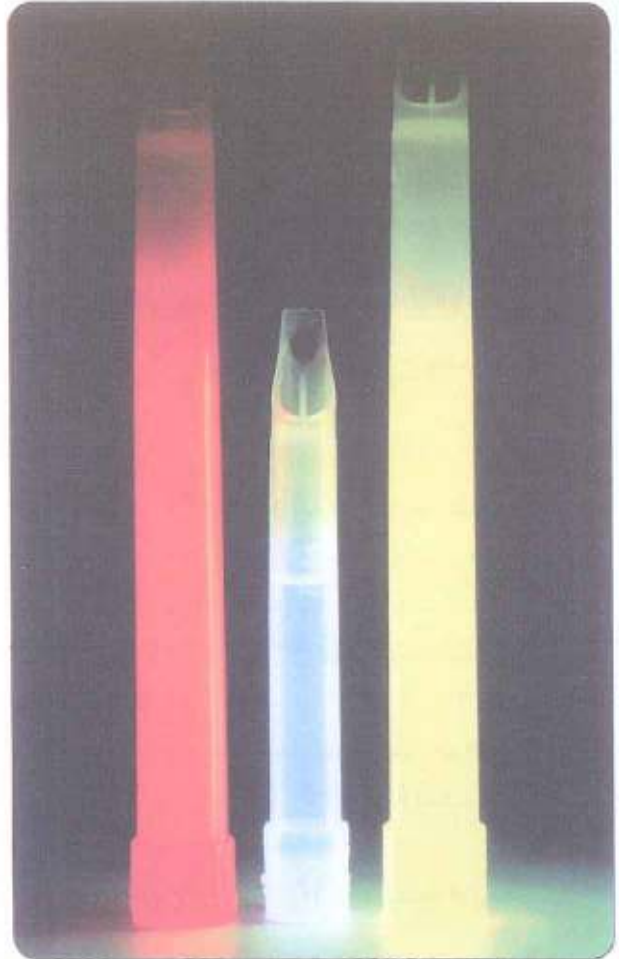
يسمى ترتيب الإلكترونات في الذرة البنية الإلكترونية أو التشكيل الإلكتروني. يوضح الشكل 2.3 التشكيل الإلكتروني لليثيوم والكربون والنيون مع طريقة مختصرة لكتابة البنية.



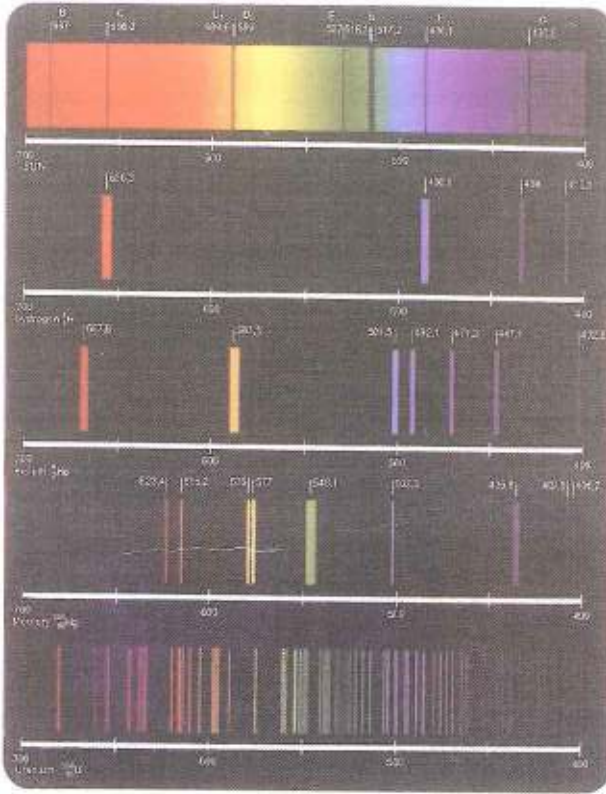
الشكل 2.3 البنى الإلكترونية البسيطة لليثيوم والنيون والكلور. توى الذرات غير ظاهرة.

يظهر الجدول 1.3 عدد الإلكترونات في كل من الطبقات الكمومية الرئيسية (مستويات الطاقة) للعناصر الأحد عشرة الأولى في الجدول الدوري، وتستطيع كل طيفه كمومية رئيسة أن تستوعب حداً أقصى من الإلكترونات خاصاً بها:

- * الطبقة 1 - حتى 2 إلكترون
- * الطبقة 2 - حتى 8 إلكترون
- * الطبقة 3 - حتى 18 إلكترون
- * الطبقة 4 - حتى 32 إلكترون



الشكل 1.3 حركة الإلكترونات بين مستويات الطاقة هي مصدر الطاقة الضوئية. وتسمى المواد الكيميائية ضمن الأنابيب «بالتألق الكيميائية».



الشكل 3.3 يمكن استعمال تواترات خطوط طيف الإصدار الذري لحساب قيمة طاقة التأين.

تُقاس طاقات التأين في الشروط المعيارية. والرمز العام لطاقة

التأين هو ΔH_i ووحدتها kJ mol^{-1} .

إن رمز طاقة التأين الأولى هو ΔH_{i1} ، وبلاستعانة بالكلسيوم

كمثال نكتب: $\text{Ca(g)} \rightarrow \text{Ca}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ وتكون طاقة التأين الأولى

$$\Delta H_{i1} = 590 \text{ kJ mol}^{-1}$$

إذا انتزع إلكترون ثان من كل أيون في مول من الأيونات الغازية

$1+$ ، نسمي الطاقة اللازمة لانتزاعه طاقة التأين الثاني

ΔH_{i2} ، وبلاستعانة بالكلسيوم كمثال للمرة الثانية:

$\text{Ca}^+(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{g}) + \text{e}^-$ وتكون طاقة التأين الثاني

$$\Delta H_{i2} = 1150 \text{ kJ mol}^{-1}$$

إن انتزاع إلكترون ثالث من كل أيون في مول من الأيونات الغازية $2+$

يسمى بطاقة التأين الثالث. وبلاستعانة بالكلسيوم كمثال مرة

أخرى:

$\text{Ca}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Ca}^{3+}(\text{g}) + \text{e}^-$ وتكون طاقة التأين الثالث

$$\Delta H_{i3} = 4940 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ونستطيع المتابعة في انتزاع الإلكترونات من الذرة إلى أن نبقي

النواة فقط. ونسمي هذا التتابع في طاقات التأين **طاقات التأين**

المتتالية.

	العدد الذري	عدد الإلكترونات في الطبقة		
		$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
H	1	1		
He	2	2		
Li	3	2	1	
Be	4	2	2	
B	5	2	3	
C	6	2	4	
N	7	2	5	
O	8	2	6	
F	9	2	7	
Ne	10	2	8	
Na	11	2	8	1

الجدول 1.3 التشكيل الإلكتروني البسيط للعناصر الأحد عشر الأولى في الجدول الدوري.

اختبر معلوماتك

1. اكتب التشكيل الإلكتروني البسيط للذرات الآتية مبيناً

الطبقات الكمومية الرئيسة فقط:

a. الكبريت $Z = 12$

b. الفلور $Z = 9$

c. البوتاسيوم $Z = 19$

b. الكربون $Z = 6$

2.3 دلائل البنية

الذرية

طاقة التأين ΔH_i

يستطيع العلماء بتوجيه إلكترونات عالية الطاقة على الذرات

أن يعينوا كمية الطاقة التي يلزم تقديمها لتشكل أيوناً بانتزاع

إلكترون واحد من كل الذرة.

يسمى تغير الطاقة الذي يصحب هذه العملية **طاقة التأين**.

إن طاقة التأين الأولى لعنصر هي الطاقة اللازمة لنزع

إلكترون واحد من كل ذرة في مول من ذرات العنصر في

الحالة الغازية لتكوين شكل مول واحد من الأيونات

الغازية المشحونة إيجابياً ($1+$).

الإلكترونات المنتزعة											
العنصر	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1 H	1310										
2 He	2370	5250									
3 Li	519	7300	11800								
4 Be	900	1760	14850	21000							
5 B	799	2420	3660	25000	32800						
6 C	1090	2350	4620	6220	37800	47300					
7 N	1400	2860	4580	7480	9450	53300	64400				
8 O	1310	3390	5320	7450	11000	13300	71300	84100			
9 F	1680	3370	6040	8410	11000	15200	17900	92000	106000		
10 Ne	2080	3950	6150	9290	12200	15200	20000	23000	117000	131400	
11 Na	494	4560	6940	9540	13400	16600	20100	25500	28900	141000	158700

الجدول 2.3 طاقات التأين المتتالية للعناصر الأحد عشر الأولى من الجدول الدوري.

يظهر الجدول 2.3 طاقات التأين المتتالية عاقبة للعناصر الأحد عشر الأولى في الجدول الدوري. تبين لنا المعطيات في الجدول 2.3 ما يلي:

بالنسبة إلى كل عنصر، تتراد طاقات التأين. وذلك لأن شحنة الأيون تزداد عند نزع إلكترون تلو الآخر. وعند كل انتزاع لإلكترون تصبح قوة التجاذب بين البروتونات ذات الشحنة الموجبة في النواة والإلكترونات المتبقية ذات الشحنة السالبة أكبر. لذلك يلزم مزيد من الطاقة للتغلب على قوى التجاذب هذه.

هنالك فروق كبيرة بين بعض طاقات التأين المتتالية. ففي حال الأزوت يحصل هذا بين طاقتي التأين الخامس والسادس. في حال الصوديوم يظهر أول فرق كبير بين طاقتي التأين الأول والثاني. تشير هذه التغيرات الكبيرة إلى أن الطاقة الثانية من طاقات التأين في المثاليين السابقين توافقت انتزاع الإلكترون من طبقة كمومية رئيسية أقرب إلى النواة.

فمثلاً، في حال طاقة التأين الخامس للأزوت يجري نزع الإلكترون من الطبقة الكمومية الرئيسية الثانية، بينما في حال طاقة التأين السادس للأزوت يجري نزع الإلكترون من الطبقة الكمومية الرئيسية الأولى.

اختبر معلوماتك

- اكتب المعادلات التي تصف:
 - طاقة التأين الأول للكلسيوم
 - طاقة التأين الثالث للبروتاسيوم

iii طاقة التأين الثاني لليثيوم

iv طاقة التأين الخامس للكبريت

b إن طاقة التأين الثانية للأزوت هي

$\Delta H_{12} = 2860 \text{ kJ mol}^{-1}$. في حين أن طاقة التأين الثالثة للأزوت

هي $\Delta H_{13} = 4590 \text{ kJ mol}^{-1}$. فسر لماذا تكون طاقة التأين الثالث للأزوت أعلى.

العوامل الثلاثة التي تؤثر في طاقات التأين

1 مقدار الشحنة النووية

تزداد الشحنة النووية الموجبة مع ازدياد العدد الذري (العدد البروتوني). وكلما ازدادت الشحنة الموجبة، ازدادت قوة التجاذب بين النواة والإلكترونات. ولذا يلزم المزيد من الطاقة للتغلب على قوى التجاذب عند انتزاع إلكترون.

• عموماً، تزداد طاقة التأين بازدياد العدد البروتوني.

2 بُعد الإلكترونات الخارجية عن النواة

تتناقص قوة التجاذب بين الشحنات الموجبة والسالبة بسرعة مع ازدياد المسافة بينهما. ولهذا فإن الإلكترونات في الطبقات البعيدة عن النواة تكون أقل جذباً إلى النواة من الإلكترونات الأقرب إلى النواة.

• كلما كانت الطبقة الإلكترونية الخارجية أبعد عن النواة كلما كانت طاقة التأين أخفض.

3 مفعول حجب الإلكترونات الداخلية

بما أن الإلكترونات مشحونة سلبياً، فإنها تتنافر فيما بينها. وبهذا تتنافر إلكترونات الطبقات الداخلية مع إلكترونات الطبقات الخارجية، بحيث تمنع إلكترونات الطبقات الداخلية إلكترونات الطبقة الخارجية من تحسس الشحنة النووية كاملة. يسمى هذا الحجب، وكلما ازداد تأثير الحجب على الإلكترونات الخارجية من قبل الإلكترونات الداخلية، كلما انخفضت قوى التجاذب بين النواة والإلكترونات الخارجية.

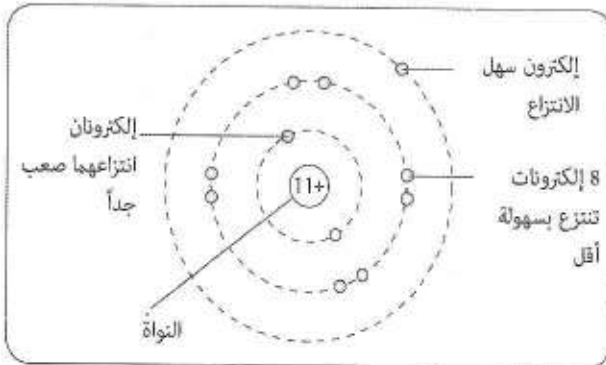
- تكون طاقة التأين أخفض كلما ازداد عدد الطبقات الإلكترونية الممتلئة بين النواة والإلكترونات الطبقة الخارجية.

تفسير طاقات التأين المتتالية

يظهر الشكل 4.3 منحنى تغيرات طاقات التأين المتتالية للصوديوم بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة. جري الاستعانة بسلم لوغاريتمي (بالأساس 10) وذلك لأن لقيم طاقات التأين المتتالية مجالاً واسعاً. يمكننا من الشكل 4.3 استنتاج ما يلي بشأن عنصر الصوديوم:

- إن للإلكترون الأول المنتزع طاقة تأين منخفضة مقارنة بباقي المعطيات. إذ يسهل انتزاع هذا الإلكترون من الذرة، فهو على الأرجح الأبعد عن النواة ومحجوب جيداً بالطبقات الإلكترونية الداخلية.

- إن انتزاع الإلكترون الثاني أكثر صعوبة مقارنة بالأول، إذ توجد قفزة كبيرة في قيم طاقات التأين. وهذا يعني أن الإلكترون الثاني هو في طبقة أقرب إلى النواة من الإلكترون الأول. تشير مقارنة طاقتي التأين الأول والثاني إلى أن للصوديوم إلكترونًا وحيداً في طبقته الخارجية.
- لا يترافق انتزاع الإلكترونات من الثاني حتى التاسع إلا بتغير تدريجي في طاقات التأين المتتالية، مما يوحي بأن هذه الإلكترونات الثمانية تقع جميعاً في الطبقة ذاتها.
- للإلكترونين العاشر والحادي عشر طاقنا تأين عالين نسبياً عند مقارنتهما مع بقية المعطيات، وهذا يشير إلى أنهما شديداً القرب من النواة. ولا بد من وجود قوة جاذب كبيرة بين النواة وبين هذين الإلكترونين وليس هنالك إلكترونات داخلية لتحجبهما. كما أن الزيادة الكبيرة في طاقة التأين بين الإلكترونين التاسع والعاشر تؤكد أن الإلكترون العاشر أقرب إلى النواة من الإلكترون التاسع.



الشكل 5.3 يمكن استنتاج توزيع الإلكترونات في ذرة الصوديوم من قيم طاقات التأين المتتالية.

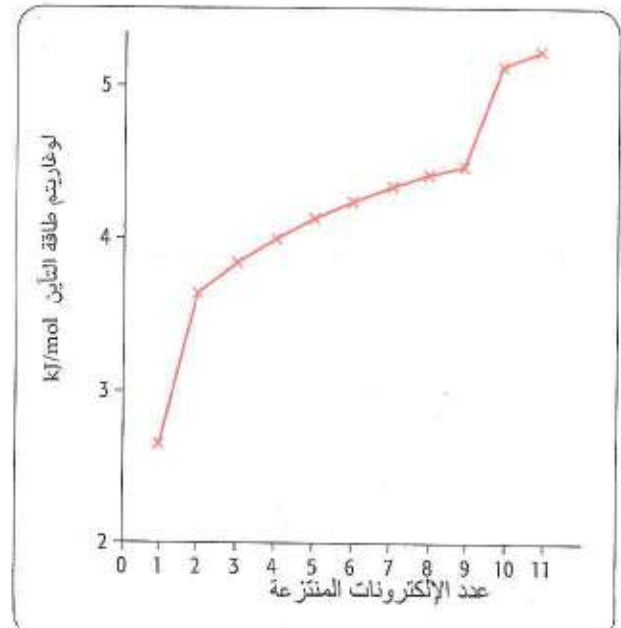
اختبر معلوماتك

3 a تظهر طاقات التأين المتتالية للبورون

في الجدول 3.3

التأين	الأول	الثاني	الثالث	الرابع	الخامس
طاقة التأين / kJ mol^{-1}	799	2420	3660	25000	32800

الجدول 3.3 طاقات التأين المتتالية للبورون



الشكل 4.3 بياني لوغاريتم (\log_{10}) طاقة تأين الصوديوم بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة.

b ارسم بياناً ترسيمياً للتنبؤ بتغيرات

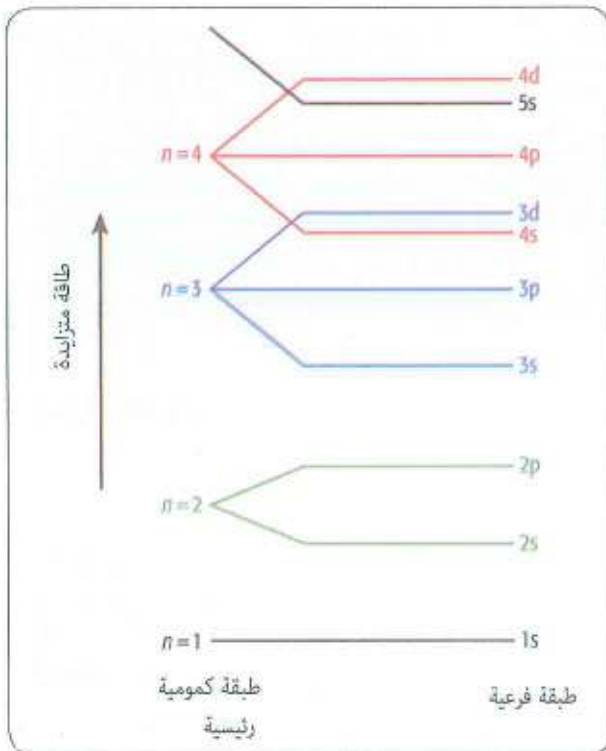
اللوغاريتم العشري \log_{10} لطاقات التآين المتتالية الأربعة الأولى لعنصر من المجموعة II.

3.3 الطبقات الفرعية والمدارات

الذرية

الطبقات الفرعية الكمومية

تتفرع الطبقات الأساسية. باستثناء الأولى منها. إلى **طبقات فرعية** (أو مستويات فرعية). تضم كل طبقة كمومية أساسية عدداً مختلفاً من الطبقات الفرعية. يجري التمييز بين هذه الطبقات الفرعية بالحروف s أو p أو d. هنالك أيضاً الطبقات الفرعية f للعناصر التي تضم أكثر من 57 إلكترونًا. يُظهر الشكل 6.3 الطبقات الفرعية للمستويات الكمومية الرئيسية الأربع الأولى. تزداد في أي طبقة كمومية رئيسية. طاقة الإلكترونات وفق الترتيب $s < p < d$.



الشكل 6.3 الطبقات الفرعية للطبقات الكمومية الرئيسية الأولى.

	عدد الإلكترونات المنتزعة									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta H_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1000	2260	3390	4540	7010	8500	27100	31670	36580	43140

الجدول 4.3 طاقات التآين المتتالية للعنصر X (في المثال المحلول).

i علل الزيادة الكبيرة بين طاقتي التآين الثالث والرابع.

ii فسر كيف تؤكد القيم أعلاه أن البنية الإلكترونية للبورون هي: 2,3.

b ارسم في حال الألمنيوم ($Z = 13$) بياناً

ترسيمياً للتنبؤ بتغيرات اللوغاريتم العشري \log_{10} لطاقات التآين المتتالية (المحور y) بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة (المحور x).

يمكننا على هذا النحو استعمال طاقات التآين المتتالية لـ

التنبؤ بالتشكيل الإلكتروني البسيط للعناصر أو التحقق منه.

التحقق من عدد الإلكترونات في الطبقة السطحية لعنصر. ومن

ثم تعيين المجموعة التي ينتمي إليها هذا العنصر.

مثال محلول

1 تظهر طاقات التآين المتتالية ΔH_1 لعنصر X في الجدول 4.3. إلى

أي مجموعة من الجدول الدوري ينتمي X؟

نبحث عن قفزة كبيرة في قيمة طاقات التآين. وهذا يحصل بين

نزع الإلكترونين السادس والسابع. يجري انتزاع الإلكترون السادس

بسهولة نسبياً. بينما يتطلب انتزاع الإلكترون السابع ثلاثة

أضعاف الطاقة اللازمة لانتزاع الإلكترون السادس. وهذا يعني وجود

ستة إلكترونات في الطبقة الخارجية للعنصر X. إذن يجب أن يكون

العنصر X في المجموعة VI من الجدول الدوري.

اختبر معلوماتك

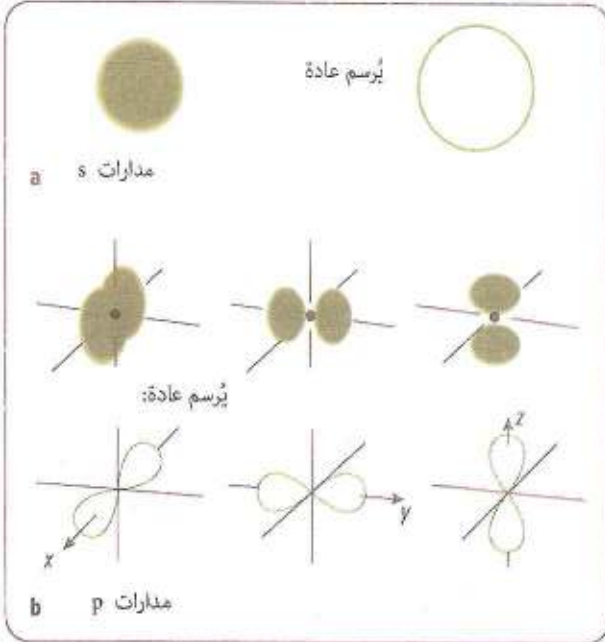
4. a طاقات التآين الست الأولى لعنصر هي:

$1090, 2350, 4610, 6220, 37\,800$ and $47\,300 \text{ kJ mol}^{-1}$

إلى أية مجموعة من الجدول الدوري ينتمي هذا العنصر؟ علل إجابتك.

أشكال المدارات

لكل مدار شكل ثلاثي الأبعاد. وضمن هذا الشكل، ثمة احتمال كبير لوجود إلكترون أو إلكترونين في المدار. يمثل الشكل 7.3 كيفية تمثيل المدارات s و p.



الشكل 7.3 تمثيل المدارات (موقع النواة ظاهر على شكل نقطة سوداء) a: المدارات s كروية. b: المدارات p لها فصوص p_x و p_y و p_z على امتداد المحاور x و y و z.

للمدار s شكل كروي. ويكون للمدار 2s في الطبقة الكمومية الرئيسية الثانية الشكل ذاته الذي للمدار 1s في الطبقة الكمومية الأولى. كلاهما كروي، ولكن تكون طاقة الإلكترونات في 2s أعلى من طاقة إلكترونات المدار 1s. توجد ثلاثة مدارات 2p في الطبقة الكمومية الثانية. ولكل منها الشكل عينه. يشبه شكلها الساعة الرملية «بغصين». وتنتظم مجموعة الفصوص الثلاث وفق زوايا قائمة فيما بينها على امتداد المحاور x و y و z. ولهذا تسمى المدارات $2p_x$ و $2p_y$ و $2p_z$. وتكون للمدارات 2p الثلاث الطاقة نفسها. توجد أيضاً ثلاثة مدارات 3p في الطبقة الكمومية الثالثة. وأشكالها متشابهة لأشكال المدارات 2p.

المدارات d أكثر تعقيداً في الشكل والانتظام الفراغي. لا يلزمك معرفة أشكال هذه المدارات d في دراستك الراهنة.

أعلى عدد من الإلكترونات المسموح به في كل طبقة فرعية هو: $s=2$ و $p=6$ و $d=10$.

- يضم المستوى الكمومي الرئيسي الأول $n=1$ إلكترونين كحد أقصى وذلك في الطبقة الفرعية s.
- يضم المستوى الكمومي الرئيسي الثاني $n=2$ ثمانية إلكترونات كحد أقصى: إلكترونين في الطبقة الفرعية s وإلكترونين في الطبقة الفرعية p.
- يضم المستوى الكمومي الرئيسي الثالث $n=3$ ثمانية عشر إلكترونات كحد أقصى: إلكترونين في الطبقة الفرعية s وإلكترونين في الطبقة الفرعية p وإلكترونين في الطبقة الفرعية d.

ستوف تلاحظ من الشكل 6.3 أن ترتيب الطبقات الفرعية وفق تزايد الطاقة لا يتبع النمط المعتاد s ثم p ثم d للعناصر التي تلي الأرجون. إذ يتداخل ترتيب الطبقات الفرعية بعد الأرجون. فالعنصر الذي يلي الأرجون هو البوتاسيوم. وتقع إلكترونات البوتاسيوم السطحية في الـ 4s وليس في الطبقة الفرعية 3d. والعنصر الأول الذي يضم إلكترونات في الطبقة الفرعية 3d هو العنصر 21 أي السكندنيوم.

الحقيقة

عندما تصدم إلكترونات عالية السرعة جسيمات غازية في ضغط منخفض، تمكن رؤية خطوط ملونة بجهاز يُسمى المطياف. تأتي الحروف s و p و d من العبارات المستعملة لوصف هذه الخطوط: s (حاد) و p (أساسي) و d (منتثر).

المدارات الذرية

لكل طبقة فرعية مدار ذري أو أكثر.

المدار الذري هو ذلك الحيز من الفراغ حول نواة ذرة ما يمكن أن يشغله إلكترون أو اثنان.

وبما أن المدار لا يمكن أن يشغله على الأكثر إلا إلكترونان، فإن عدد المدارات في كل طبقة فرعية يجب أن يكون:

- s- مدار واحد
- p- ثلاثة مدارات
- d- خمسة مدارات

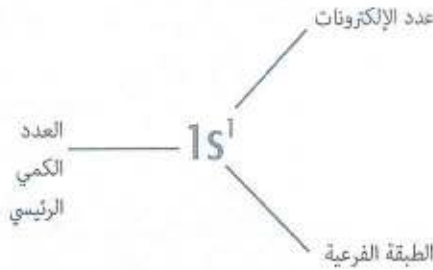
اختبر معلوماتك

- 5 a سم أنواع المدارات الثلاثة الموجودة في الطبقة الكمومية الرئيسية الثالثة
b اذكر العدد الأعظمي من الإلكترونات التي يمكن أن توجد في كل طبقة فرعية من الطبقة الكمومية الثالثة.

4.3 التشكيلات الإلكترونية

تمثيل التشكيلات الإلكترونية

فيما يلي طريقة مفصلة لكتابة التشكيل الإلكتروني لذرة ما تتضمن معلومات عن عدد الإلكترونات في كل طبقة فرعية. كما في الهيدروجين.



- للهيليوم إلكترونان. وكلما يقع في المدار 1s لأنه يستطيع أن يستوعب إلكترونين كحد أقصى. ويكون التشكيل الإلكتروني للهيليوم $1s^2$.
- لليثيوم ثلاثة إلكترونات. وبما أن المدار 1s يتسع فقط لإلكترونين. فإن الإلكترون الثالث سيقع في الطبقة الفرعية التالية الأعلى طاقياً $2s$. وبهذا يكون التشكيل الإلكتروني لليثيوم $1s^2 2s^1$.
- تجري إضافة الإلكترونات للعناصر المتتالية واحداً تلو الآخر بحيث تمثل الطبقات الفرعية وفق ترتيب تزايد طاقتها. يظهر في الجدول 5.3 التشكيلات الإلكترونية للعناصر الثماني عشرة الأولى من الجدول الدوري.
- وعندما يُراد منك أن تستعمل هذا النوع من الترميز المفصل. سيكون سؤال الامتحان على هذا النحو: "استعمل الترميز $1s^2$ لإعطاء التشكيل الإلكتروني ..."

اختبر معلوماتك

- 6 استعمل الترميز $1s^2$ لإعطاء التشكيل الإلكتروني للذرات ذات الأعداد الذرية الآتية:

16	a
9	b
20	c

الحقيقة

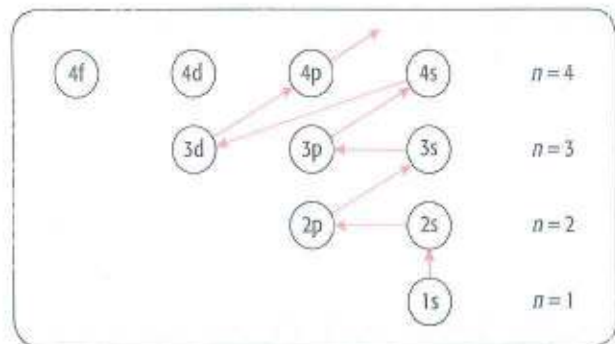
في عام 1925 اقترح لوي ديبروي Louis de Broglie أن الإلكترونات تسلك سلوك الأمواج. وهذا ما قاد إلى فكرة غمامات احتمال وجود إلكترون. وغمامة احتمال وجود إلكترون في واحد من أنواع المدار d غريبة جداً - فهي تشبه مدار p معدل مع وجود حلقة حول منتصفه (الشكل 8.3).



الشكل 8.3 شكل المدار dz^2 .

ملء الطبقات والمدارات

إن التشكيل الإلكتروني (البنية الإلكترونية) الأكثر استقراراً لذرة هو ذلك الذي له أقل كمية طاقة. والترتيب الذي تملاً بموجبه الطبقات الفرعية يتعلق بطاقتها الفرعية النسبية. إن الطبقة الفرعية ذات الطاقة الأقل هي 1s لذا فهي تملاً أولاً. تتبعها المدارات التي هي أعلى منها تدريجياً بالطاقة. وكما جرت الإشارة إليه في الشكل 6.3 فإن ترتيب الطبقات الفرعية وفقاً لتزايد الطاقة لا يتبع نمطاً عادياً - بحيث تملاً s ثم p ثم d - وذلك بعد عنصر الأرجون الذي يكون فيه المدار 3p ممتلئاً كلياً. يُظهر الشكل 9.3 ترتيب ملء الطبقات الفرعية.



الشكل 9.3 مخطط يظهر الترتيب الذي يجري وفقه ملء المدارات حتى الطبقة $n = 4$.

العدد الذري	الاسم (الرمز)	التشكيل الإلكتروني
19	Potassium (K)	$[Ar] 4s^1$
20	Calcium (Ca)	$[Ar] 4s^2$
21	Scandium (Sc)	$[Ar] 3d^1 4s^2$
24	Chromium (Cr)	$[Ar] 3d^5 4s^1$
25	Manganese (Mn)	$[Ar] 3d^5 4s^2$
29	Copper (Cu)	$[Ar] 3d^{10} 4s^1$
30	Zinc (Zn)	$[Ar] 3d^{10} 4s^2$
31	Gallium (Ga)	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$
35	Bromine (Br)	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^5$
36	Krypton (Kr)	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^6$

الجدول 6.3 التشكيلات الإلكترونية لبعض العناصر من 19 إلى 36.

حيث يمثل [Ar] البنية الإلكترونية للأرغون أي $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

ذات الطاقة الأخفض- المدار الفرعي 3d فوق المدار 4s ولكن تحت المدار 4p. ومن ثم يبدأ طراز ملء المدار الفرعي 3d لينتهي بالزنك.

للزنك التشكيل الإلكتروني $[Ar] 3d^{10} 4s^2$.

الكروم والنحاس

لا يتبع التشكيل الإلكتروني للكروم والنحاس الطراز المتوقع.

للكروم التشكيل الإلكتروني $[Ar] 3d^5 4s^1$ (بدلاً من التشكيل

المتوقع $[Ar] 3d^4 4s^2$).، للنحاس التشكيل الإلكتروني $[Ar] 3d^{10} 4s^1$

(بدلاً من التشكيل المتوقع $[Ar] 3d^9 4s^2$).، يجب عليك أن تتعلم أن

هذين العنصرين هما استثناءان لطراز الملء.

من الغاليوم إلى الكريبتون

تُضاف الإلكترونات إلى الطبقة الفرعية 4p وذلك لأنه مستوى

الطاقة الأعلى الذي يلي الـ 3d.

اختبر معلوماتك

7. استعمل الترميز $1s^2$ لتعطي التشكيل الإلكتروني للعناصر التالية:

a. الفاناديوم ($Z = 23$)

b. النحاس ($Z = 29$)

c. السيلينيوم ($Z = 34$)

العدد البروتوني	الرمز	التشكيل الإلكتروني
1	H	$1s^1$
2	He	$1s^2$
3	Li	$1s^2 2s^1$
4	Be	$1s^2 2s^2$
5	B	$1s^2 2s^2 2p^1$
6	C	$1s^2 2s^2 2p^2$
7	N	$1s^2 2s^2 2p^3$
8	O	$1s^2 2s^2 2p^4$
9	F	$1s^2 2s^2 2p^5$
10	Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$
11	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
12	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
13	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
14	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
15	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
16	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
17	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
18	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

الجدول 5.3 التشكيلات الإلكترونية للعناصر الثماني عشرة الأولى من الجدول الدوري.

يظهر في الجدول 6.3 التشكيل الإلكتروني لبعض العناصر التي تأتي بعد الأرغون. مُمثل في هذا الجدول جزء من التشكيل الإلكتروني لكل عنصر بالرمز [Ar]، يمثل «لب الغاز النبيل» هذا البنية الإلكترونية للأرغون: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. وهذه الطريقة هي كتابة مختزلة للتشكيل الإلكتروني للذرات الكثيرة الإلكترونات، عليك أن تلاحظ ما يلي:

التشكيل الإلكتروني للبوتاسيوم

للبوتاسيوم البنية الإلكترونية $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$. يقع

الإلكترون الخارجي في الطبقة الفرعية 4s وليس في الطبقة

الفرعية 3d وذلك لأن طاقة 4s أخفض من 3d.

ملء الطبقة الفرعية 3d

بعد الكالسيوم تصبح الطبقة الفرعية 4s ممتلئة تماماً. ومن ثم

يقع الإلكترون التالي في الطبقة الفرعية 3d وليس في الطبقة

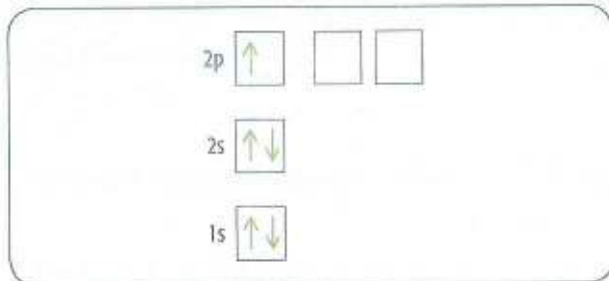
الفرعية 4p. ولهذا يكون للسكانديوم التشكيل الإلكتروني

$[Ar] 3d^1 4s^2$. وذلك لأن الإلكترونات تشغل المدارات

ملء المدارات

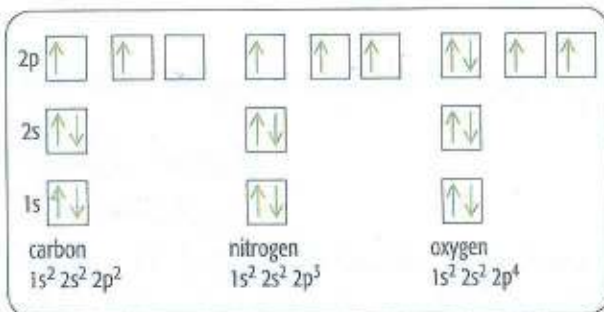
هنالك طريقة مفيدة في تمثيل التشكيل الإلكتروني مخطط يضع الإلكترونات في صناديق (الشكل 11.3).

- يمثل كل صندوق مداراً ذرياً.
- يمكن ترتيب الصناديق (المدارات) وفقاً لزيادة الطاقة من الأسفل إلى الأعلى.
- يمثل الإلكترون بسهم.
- يمثل اتجاه السهم «السبين» الإلكتروني. (انتخيل أن الإلكترون يدور حول محوره إما بجهة دوران الساعة أو بعكسها).
- عندما يكون هنالك إلكترونان في مدار، فإن «سبين» الإلكترونين متعاكسان. بحيث أن السهمين في هذا الصندوق في اتجاهين متعاكسين.



الشكل 11.3 التشكيل الإلكتروني للبورون وفق الشكل الصندوقي.

تتنافر الإلكترونات في الحيز نفسه فيما بينها لأن لها الشحنة نفسها. لذلك، وعندما يكون الأمر متاحاً، فإن الإلكترونات سوف تشغل مدارات منفصلة في الطبقة الفرعية نفسها لتقليل هذا التنافع. ويكون «السبين» الخاص بهذه الإلكترونات في الاتجاه نفسه، لا تكون الإلكترونات متزاوجة إلا عندما لا يتوفر المزيد من المدارات الفارغة ضمن الطبقة الفرعية، وعندها تكون السبينات متعاكسة لتخفيف التنافر إلى حده الأدنى. لتوضيح هذه النقاط، يبين الشكل 12.3 البنى الإلكترونية للكربون والأكسجين.

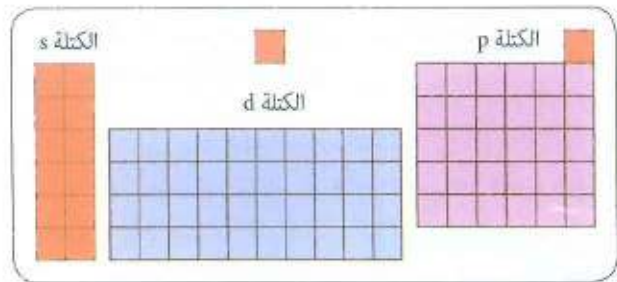


الشكل 12.3 عند إضافة إلكترونات إلى طبقة فرعية معينة، لا تتزاوج الإلكترونات إلا عندما لا يبقى مدارات فارغة.

المدارات والجدول الدوري

يعكس ترتيب العناصر في الجدول الدوري البنية الإلكترونية للعناصر. يمكن تقسيم الجدول الدوري إلى كتل من العناصر (الشكل 10.3).

- لعناصر المجموعتين 1 و 2 إلكترونات خارجية في الطبقة الفرعية s.
- لعناصر المجموعات من 13 إلى 18 (باستثناء الهليوم) إلكترونات سطحية في الطبقة الفرعية p.
- تسمى العناصر التي تُضاف فيها إلكترونات إلى الطبقات الفرعية d عناصر الكتلة-d. ومعظم هذه العناصر هي عناصر انتقالية.



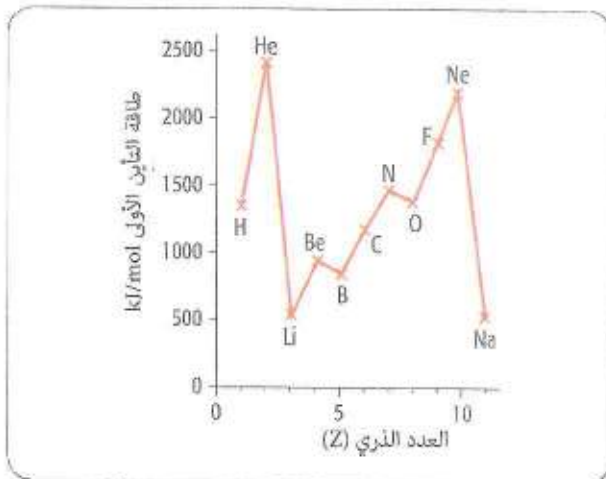
الشكل 10.3 بعض كتل العناصر في الجدول الدوري

اختبر معلوماتك

- 8 a لعنصر ما التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$
- i إلى أي كتلة من الجدول الدوري ينتمي هذا العنصر؟
- ii إلى أي مجموعة ينتمي هذا العنصر؟
- iii عتّن هوية هذا العنصر.
- b إلى أي كتلة من الجدول الدوري ينتمي العنصر ذو التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ؟

الحقيقة

يعود لون مركبات العنصر الانتقالي إلى الإلكترونات المتحركة ضمن الطبقات الفرعية وخصوصاً ضمن الطبقات الفرعية d.



الشكل 13.3 بياني تغيرات طاقات التأين الأول للعناصر من الهيدروجين إلى الصوديوم بدلالة العدد الذري

1. هنالك زيادة عامة في ΔH_{11} عبر الدور. وهذا يطبق في الدور الأول (الهيدروجين والهيليوم). والدور الثاني (من الليثيوم إلى النيون) وأيضاً في الأدوار الأخرى. ولكن الإلكترون المنزع يأتي من الطبقة ذاتها. لذلك تزداد قوة التجاذب بين النواة الموجبة والإلكترونات السالبة الخارجية عبر الدور لأن:

- I الشحنة النووية تزداد
- II المسافة بين النواة والإلكترون السطحي تبقى إلى حد ما ثابتة
- III الحجب من قبل الإلكترونات الداخلية يبقى إلى حد ما ثابتاً

2. ثمة انخفاض سريع في طاقة التأين بين آخر عنصر في الدور وأول عنصر في الدور الذي يليه. فطاقة التأين الأول ΔH_{11} لليثيوم أقل بكثير من ΔH_{11} للهيليوم: للهيليوم إلكترونات. وهما في الطبقة الكمومية الأولى. ولكن لليثيوم ثلاثة إلكترونات. والإلكترون الثالث يقع في الطبقة الكمومية التالية الأبعد عن النواة. ولهذا فإن قوة التجاذب بين النواة الموجبة والإلكترونات الخارجية السالبة تنخفض لأن:

- I المسافة بين النواة والإلكترون الخارجي تزداد
 - II حجب الطبقات الداخلية بزداد
 - III يفوق هذان العاملان في تأثيرهما زيادة الشحنة النووية.
3. هنالك انخفاض بسيط في ΔH_{11} بين البيريليوم والبورون. ومع أن للبورون بروتون إضافي مقارنة بالبيريليوم. إلا أن هناك انخفاض بسيط في ΔH_{11} عند انتزاع

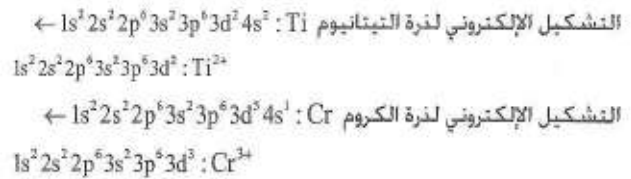
التشكيل الإلكتروني للأيونات

تشكل الأيونات الموجبة عندما تُنتزع الإلكترونات من الذرات. لأيون الصوديوم Na^+ (العدد البروتوني: 11) عشرة إلكترونات. ولهذا فإن تشكيله الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6$. لاحظ أن هذا هو التشكيل الإلكتروني للنيون - العنصر الذي يضم عشرة إلكترونات في كل ذرة من ذراته.

تشكل الأيونات السالبة عندما تكتسب الذرات إلكترونات. لأيون الكبريتيد S^{2-} (العدد البروتوني: 16) ثمانية عشر إلكترونات. ولهذا فإن تشكيله الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. وهو التشكيل الإلكتروني لنفسه للأرغون - العنصر الذي يضم ثمانية عشر إلكترونات في كل ذرة من ذراته.

لاحظ أنه وبصورة عامة يجري انتزاع إلكترونات من الطبقة الفرعية الخارجية من المعادن لتشكيل أيوناتها الموجبة. لكن عناصر الكتلة-d تنصرف بصورة مختلفة قليلاً. فقراءة في الجدول الدوري من البوتاسيوم إلى الزنك، تبين أن الطبقة الفرعية 4s تحتل قبل الطبقة الفرعية 3d. ولكن عندما تفقد ذرات عنصر من الكتلة-d إلكترونات لتشكيل أيونات فإن إلكترونات 4s هي التي تغادر أولاً.

على سبيل المثال:



اختبر معلوماتك

اكتب التشكيل الإلكتروني للأيونات التالية:

- a $(Z = 13) \text{Al}^{3+}$
- b $(Z = 8) \text{O}^{2-}$
- c $(Z = 26) \text{Fe}^{3+}$
- d $(Z = 29) \text{Cu}^{2+}$
- e $(Z = 29) \text{Cu}^+$

5.3 طرز تغيرات طاقات التأين في

الجدول الدوري

الطرز ضمن دور

يبين الشكل 13.3 كيفية تغير طاقة التأين الأول ΔH_{11} عبر الدورين الأول والثاني. يمكننا أن نشرح شكل المنحنى بصورة رئيسة بالإشارة إلى الأمور الثلاثة التي تؤثر في طاقات التأين (انظر الصفحة 35).

عند الانتقال في مجموعة من الأعلى إلى الأسفل. فإنّ الإلكترون المنتزع هو دوماً من النوع نفسه من المدارات ولكن من مستوى كيميائي رئيسي أعلى مباشرة- 2s للليثيوم، و 3s للصوديوم، و 4s للبوتاسيوم، وعلى الرغم من ازدياد الشحنة النووية نزولاً في مجموعة، فإنّ هنالك جاذباً أقل بين الإلكترون الخارجي والنواة لأنّ:

- I المسافة بين النواة والإلكترون الخارجي قد ازدادت
- II حجب الطبقات الداخلية ازداد
- III يفوق هذان العاملان في تأثيرهما زيادة الشحنة النووية.

هذا الإلكترون الخارجي الإضافي. للبيروميوم البنية الإلكترونية $1s^2 2s^2 2p^1$ وللبيرون البنية الإلكترونية $1s^2 2s^2 2p^1$. يجب أن يكون الإلكترون الخامس للبيرون في الطبقة الفرعية 2p، التي هي أبعد قليلاً عن النواة من الطبقة الفرعية 2s. هنالك جاذب أقل بين الإلكترون الخامس في البيرون والنواة لأنّ:

- I المسافة بين النواة والإلكترون الخارجي ازدادت قليلاً
- II حجب الطبقات الداخلية ازداد قليلاً
- III يفوق هذان العاملان في تأثيرهما زيادة الشحنة النووية.

4. هنالك انخفاض بسيط في ΔH_{II} بين النتروجين والأكسجين.

للاكسجين بروتون إضافي مقارنة بالنيتروجين والإلكترون المنتزع هو في الطبقة الفرعية 2p. لذلك قد تظن أن ΔH_{II} ستزداد، إلا أن التزاوج السبيني للإلكترونات يؤدي دوراً مهماً هنا. فإذا عدت إلى الشكل 12.3، ستري أن الإلكترون المنتزع من النتروجين هو من مدار يضم إلكترونات غير متزاوج. في حين أن الإلكترون المنتزع من الأكسجين هو من مدار يضم زوجاً من الإلكترونات. بنجم عن التدافع الإضافي بين زوج الإلكترونات في هذا المدار حاجة لطاقة أقل لنزع هذا الإلكترون. ولهذا فإنّ ΔH_{II} للاكسجين أقل بسبب تنافر التزاوج السبيني.

تكرر هذه الطرز نفسها عبر الدور الثالث. غير أن وجود عناصر من الكتلة-d يعطل هذا الطراز. لأنّ لعناصر الكتلة-d طاقات تأين أول متماثلة نسبياً وعالية إلى حد ما.

الطرز نزولاً في المجموعة

تنخفض طاقة التأين الأول هبوطاً في المجموعة في الجدول الدوري.

فعلى سبيل المثال. في المجموعة 1 تكون قيم ΔH_{II} هي:

$$Na = 494 \text{ kJ mol}^{-1} \quad Li = 519 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K = 418 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$Rb = 403 \text{ kJ mol}^{-1}$$

اختبر معلوماتك

10 a إن طاقات التأين الأولى لأربعة عناصر متتالية في الجدول الدوري هي:
 $Na = 494 \text{ kJ mol}^{-1}$, $Mg = 736 \text{ kJ mol}^{-1}$, $Al = 577 \text{ kJ mol}^{-1}$, $Si = 786 \text{ kJ mol}^{-1}$

i اشرح الزيادة العامة في طاقات التأين من الصوديوم إلى السلكون.

ii علل انخفاض طاقة التأين الأول في الألمنيوم مقارنة بالمغنزيوم.

b طاقة التأين الأول للفلور هي 1680 kJ mol^{-1}

في حين أن طاقة التأين الأول للبيود هي 1010 kJ mol^{-1} . علل ارتفاع

طاقة التأين الأول للفلور عنه للبيود على الرغم من أن للفلور

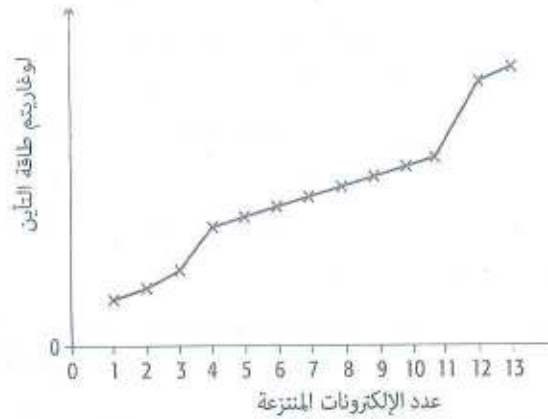
شحنة نووية أصغر.

الملخص

- ☐ لا يمكن للإلكترونات ذرة ما أن توجد إلا في مستويات طاقة معينة (طبقات) خارج النواة.
- ☐ تُعطى مستويات الطاقة الرئيسية (الطبقات) أعداداً كمومية رئيسية هي $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. المستوى الطاقى الأدنى ($n = 1$) هو الأقرب إلى النواة.
- ☐ يمكن تقسيم الطبقات إلى طبقات فرعية معروفة باسم الطبقات الفرعية d, p, s التي بإمكانها أن تتسع كحد أقصى إلى 2 و 6 و 10 إلكترونات بالترتيب.
- ☐ إن الحيز من الفضاء الذي يُرجح أن نجد فيه إلكتروناً هو المدار. ولكل طبقة فرعية عدد من المدارات تتسع للإلكترونين كحد أقصى للطبقات الفرعية s و p و d : 1 و 3 و 5 مدارات على الترتيب.
- ☐ مدارات s كروية الشكل. أما مدارات p فلها «قصان».
- ☐ عندما يقع إلكترونان في مدار واحد فإنهما يدوران بجهتين متعاكستين. ونقول إنهما متزاوجان.
- ☐ نحصل على التشكيل الإلكتروني لذرة بإضافة الإلكترونات لكل مدار بدءاً من المستويات الأدنى طاقياً.
- ☐ عندما تُضاف إلكترونات إلى مدارات من الطبقة الفرعية نفسها فإنها تتوضع في مدارات منفصلة إن أمكن. وعندما لا يمكن تحقيق ذلك فإنها تتزاوج.
- ☐ إن طاقة التأين الأول لعنصر هي الطاقة اللازمة لانتزاع إلكترون من كل ذرة في مول من ذرات العنصر في الحال الغازية (التشكيل أيونات $1+$).
- ☐ تسمى طاقات التأين اللازمة لانتزاع إلكترون أول ثم ثانٍ فثالث ثم رابع... من كل ذرة أو أيون في مول من الذرات الغازية طاقات التأين المتتالية.
- ☐ يعتمد مقدار طاقة التأين على عوامل أربع:
 - _ المسافة بين النواة والإلكترون
 - _ عدد الشحنات الموجبة في النواة
 - _ درجة حجب الإلكترونات الخارجية من قبل الإلكترونات الداخلية
 - _ تنافر الزوج السبيني.
- ☐ يمكن تفسير مناحي تغير طاقة التأين الأول للعناصر عبر دور أو مجموعة بالاستعانة بالعوامل الأربع المذكورة أعلاه.
- ☐ تعكس قيم طاقات التأين المتتالية البنية الإلكترونية للذرات.

أسئلة نهاية الفصل

1. يمثل الرسم البياني طاقات التأين الثلاث عشرة للألمنيوم



- عرّف مصطلح طاقة التأين الأول.
- كيف يقدم البياني دليلاً على وجود ثلاث طبقات إلكترونية في ذرة الألمنيوم؟
- اكتب معادلة تضم رموز الحال لتمثيل طاقة التأين الثاني للألمنيوم.
- اكتب التشكيل الإلكتروني لأيون الألمنيوم Al^{3+} بالاستعانة بالترميز $1s^2$.

2. يبين الجدول المعطى طاقات التأين الأولى ΔH_{11} مقدرة بالـ $kJ mol^{-1}$ لعناصر الدور الثالث من الجدول الدوري.

العنصر	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
ΔH_{11}	494	736	577	786	1060	1000	1260	1520

- علّل الزيادة بصورة عامة في قيمة ΔH_{11} على امتداد الدور.
- علّل انخفاض قيمة ΔH_{11} للألمنيوم مقارنة بالمغنسيوم.
- اكتب التشكيل الإلكتروني للأرغون ($Z = 18$) بالاستعانة بالترميز $1s^2$.
- انسخ الخطة أدناه ثم املاها بالإلكترونات الخمسة عشر للفسفور مع:
 - إضافة تسميات للطبقات الفرعية الأخرى

ii. تبيان كيفية توزع الإلكترونات

	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>
<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>
<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>	<div style="border: 1px solid black; width: 20px; height: 20px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> </div>

1s

↑↓

د. تنبأ بقيمة طاقة التأين الأول للبوتاسيوم الذي يحوي إلكترونات إضافياً مقارنة بالأرغون.

3. أ. ماذا يعني لك المصطلح مدار ذري؟

ب. ارسم تمثيلاً لأشكال

i. المدار s

ii. المدار p

ج. للعنصر X التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

i. إلى أية كتلة من الجدول الدوري ينتمي العنصر X؟

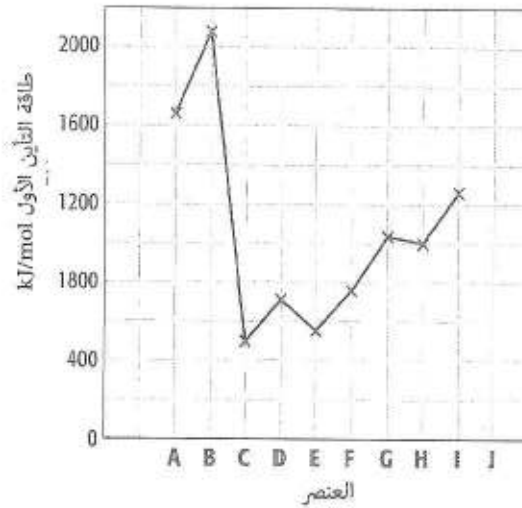
ii. عيّن العدد الأعظمي للإلكترونات في الطبقة الفرعية d؟

iii. يشكّل العنصر X أيوناً من النوع X^{2+} .

اكتب التشكيل الإلكتروني الكامل لهذا الأيون بالاستعانة بالترميز $1s^2$.

iv. اكتب رمز الطبقة الفرعية التي تبدأ بالامتلاء عقب ملء 3d و 4s كلياً.

4. يظهر أدناه طاقات التأين الأول لعدة عناصر ذات أعداد ذرية متتالية



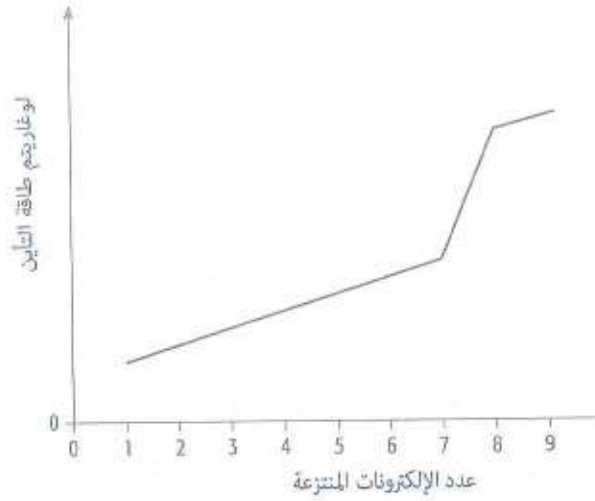
أ. عيّن العناصر من A إلى I التي تنتمي إلى المجموعة 1 من الجدول الدوري.

ب. عيّن أيّ العناصر من A إلى I الذي يمكن أن يكون له التشكيل الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

ج. اشرح الزيادة في طاقة التأين الأول بين العنصرين E و G.

د. قدر طاقة التأين الأول للعنصر I.

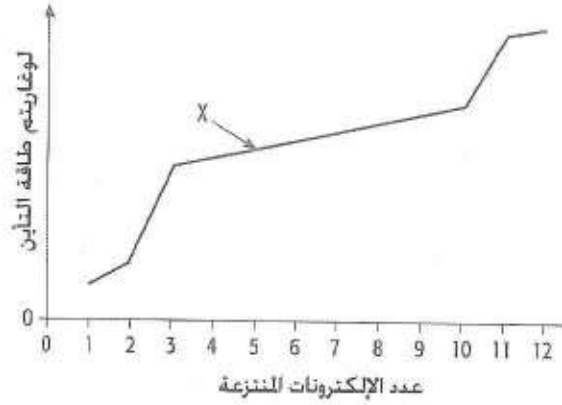
٥. إن طاقات التأين المتتالية للعنصر A موضحة بالبياني الترسيمي:



ما هي المعلومات التي يعطيها البياني الترسيمي عن كيفية توزيع الإلكترونات في الطبقات للعنصر A؟

- ٥ أ. عرّف ما يلي:
- طاقة التأين الأول
 - طاقة التأين الثالث.
- ب. أعط المعادلات الممثلة لـ:
- طاقة التأين الأول للمغنزيوم
 - طاقة التأين الثالث للمغنزيوم.
- ج. ما هي طاقات التأين الممثلة بالمعادلات التالية:
- $\text{Mg}^{2+}(\text{g}) \rightarrow \text{Mg}^{4+}(\text{g}) + \text{e}^-$
 - $\text{Al}^{5+}(\text{g}) \rightarrow \text{Al}^{6+}(\text{g}) + \text{e}^-$

6 يُظهر البياني اللوغاريتم العشري لطاقة تأين المغنيزيوم بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة. استعمل هذا البياني الترسيمي للإجابة عن الأسئلة التالية.



- a علل لماذا يسهل انتزاع الإلكترونين الأول والثاني.
 أ. لماذا يوجد ارتفاع حاد في طاقة التأين عند انتزاع الإلكترون الثالث؟
 ب. ما المعلومة التي يقدمها البياني عن التوزيع الإلكتروني في المغنيزيوم؟
 ج. أعط المعادلة المعبرة عن طاقة التأين المشار إليها بالحرف X (طاقة التأين الخامس).

7 أ. يظهر الجدول طاقات التأين الخمس الأولى للعناصر (من A إلى E). عيّن إلى أي مجموعة ينتمي كل من هذه العناصر؟

العنصر	طاقة التأين / kJ mol^{-1}				
	1st	2nd	3rd	4th	5th
A	786.5	1577.1	3231.6	4355.5	16091
B	598.8	1145.4	4912	6491	8153
C	496	4562	6910	9543	13354
D	1087	2353	4621	6223	37831
E	578	1817	2744	11577	14842

- ب. اشرح محاكمتك عند إجابتك عن العنصر E.
 ج. ارسم بياناً ترسيمياً تظهر فيه تغيرات لوغاريتم طاقة تأين الفسفور (العدد الذري 15) بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة.

8 أ. عرّف مصطلح طاقة التأين الأول.
 ب. ارسم بياناً ترسيمياً تظهر فيه تغيرات لوغاريتم طاقة تأين الكلور (العدد الذري 17) بدلالة عدد الإلكترونات المنتزعة.
 ج. اشرح شكل البياني الذي رسمته.

4 الربط الكيميائي

الخصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على :

- وصف الارتباط الأيوني (التكافؤ الأيوني) كما في كلوريد الصوديوم و أكسيد المغنيزيوم وكذلك استعمال مخططات (النقطة - و- التصالب).
- وصف الارتباط المشترك كما في الهيدروجين و الأكسجين و الكلور و كلوريد الهيدروجين وثنائي أكسيد الكربون و الميثان و الإيثان و كذلك استخدام مخططات (النقطة - و- التصالب).
- وصف الارتباط التساهمي (التكافؤ المنحي) كما في شكل أيون الأمونيا و في جزئية Al_2Cl_6 وكذلك استخدام مخططات (النقطة - و- التصالب) .
- تفسير الأشكال وزوايا الروابط في الجزيئات باستخدام النموذج الكيفي لتنافر الزوج الإلكتروني (بما فيها الأزواج الوحيدة)، باعتماد الأمثلة البسيطة التالية BF_3 (مثلثي) و CO_2 (خطي) و CH_4 (رباعي الوجوه) و NH_3 (هرمي) و H_2O (الخطي) SF_6 (ثمانى الوجوه).
- وصف الارتباط المشترك بدلالة تداخل المدارات وإعطاء الرابطين σ و π .
- تفسير زوايا الرابطة في الإيثان و الإيثين وشكلهما .
- استنتاج شكل جزيئات مشابهة لتلك التي ذكرت أعلاه مع زوايا الروابط فيها .
- شرح الحدود مثل طاقة الرابطة وطولها وقطبيتها، واستخدام هذه الحدود لمقارنة تفاعلية الروابط المشتركة.
- وصف القوى بين الجزيئات (بما فيها قوى فان درفالس) بالاستناد إلى ثنائيات الأقطاب الدائمة و المحرصة، كما في $CHCl_3(l)$ و $Br_2(l)$ والغازات النبيلة السائلة.
- وصف الارتباط الهيدروجيني باعتماد الماء والأمونيا مثالين بسيطين للجزيئات التي تحوي مجموعات N-H و H-O .
- وصف الارتباط المعدني (الفلزي) بدلالة شبكية الأيونات الموجبة المحاطة بالكروونات متحركة .
- وصف وتفسير واستنتاج تأثير مختلف أنواع الربط (الأيوني و المشترك و المعدني و الربط الهيدروجيني والتجاذبات بين الجزيئية الأخرى) في الخواص الفيزيائية للمواد.
- استنتاج نمط الارتباط الموجود من معلومة معينة.

1.4 مقدمة: أنواع الربط

الكيميائي

عرضنا في الفصل 3 التشكيل الإلكتروني في الذرات الفردية. ويمكننا استخدام تشكيلات الإلكترونات هذه لفهم ما يحدث



الشكل 1.4 استخراج كلوريد الصوديوم هذا من باطن الأرض. كلوريد الصوديوم مادة أيونية.

عندما تتحد الذرات لتشكيل مركبات. يؤدي انتقال الإلكترون

كاملاً من ذرة إلى أخرى مختلفة إلى تشكيل رابطة أيونية. أما

في تقاسم الإلكترونات الخارجية فتتشكل رابطة مشتركة. وكلا

الرابطين الأيونية و المشتركة قوية جداً، ولابد من تقديم مقدار كبير

من الطاقة لكسرها. وثمة نوع ثالث من الارتباط القوي هو الارتباط

المعدني (الفلزي).

ومع أن الذرات ضمن الجزيئات يجمع بينها روابط مشتركة قوية،

فإن القوى بين الجزيئات ضعيفة. نسميها **القوى بين الجزيئية**. ثمة

عدة ضروب للقوى بين الجزيئية :

• قوى فان در فالس (تدعى أيضاً قوى التشتت) و قوى ثنائي القطب

المؤقت - ثنائي القطب المحرض.

• قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب الدائم .

• الروابط الهيدروجينية.

يساعد فهم هذه الأنماط المختلفة من الربط الكيميائي وكذلك

القوى بين الجزيئية، في تفسير بنية العناصر و المركبات وخواصها

الفيزيائية.

2.4 الارتباط الأيوني

كيف تتكون الأيونات ؟

تؤدي قوة التجاذب الكبيرة بين الأيونات المتخالفة الشحنة السالبة والموجبة إلى تكون **رابطة أيونية** وتسمى الرابطة الأيونية أحياناً **الرابطة التكافؤية الكهربائية**. تترتب الأيونات في البنية الأيونية في نمط متكرر منتظم (انظر الفصل 5) لذلك فإن القوة بين الأيون والأيونات الخالفة بالشحنة المحيطة به بالغة الشدة. بكلام آخر إن الرابطة الأيونية قوي جداً.

مخططات النقطة - و- التصالب

استخدمنا في الشكل 2.4 النقاط والتصالبات لتمثيل التشكيل الإلكتروني لكل من أيون الكلوريد وإيون الصوديوم. يساعد ذلك في معرفة مصدر الإلكترونات ومصدرها. لكن يجب أن لا يوحى ذلك بأن الإلكترونات المنقلة تختلف عن غيرها. تسمى مثل هذه المخططات

مخططات النقطة - و- التصالب

عندما يرسم مخطط النقطة والتصالب لمركب أيوني فمن المسلم به أن ترسم المدارات الإلكترونية الخارجية لأيون المعدن بدون أي إلكترونات. وذلك لأن الإلكترونات انتقلت إلى الأيون السالب. يظهر الشكل 4.4 الطبقة الخارجية في مخطط النقطة - و- التصالب لكلوريد الصوديوم. يظهر مخطط النقطة - و- التصالب:

- الإلكترونات الطبقة الخارجية فقط.
- أن شحنة الأيون تتوزع بشكل متجانس واستخدمنا لذلك الأقواس المربعة.
- كتبت شحنة كل أيون في الزاوية اليمنى العلوية من الأقواس المربعة.

تتكون الأيونات عندما تخسر الذرات الإلكترونات أو تربحها. تتكون الأيونات الموجبة عندما تخسر ذرة إلكترون واحد أو أكثر. تخسر ذرات المعادن عادة الإلكترونات وتكون أيونات موجبة. تتكون الأيونات السالبة عندما تربح الذرات إلكترون واحد أو أكثر. تربح ذرات اللامعادن عادة الإلكترونات وتشكل أيونات سالبة. تعتمد شحنة الأيون على عدد الإلكترونات المكتسبة أو التي خسرتها الذرة (انظر الصفحة 29).

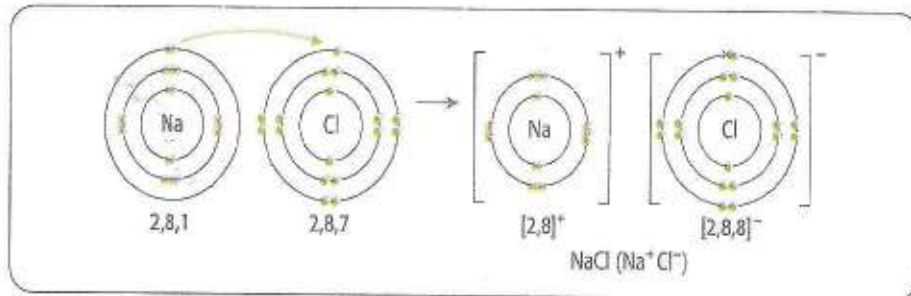
عندما تتحد المعادن مع اللامعادن تنتقل الإلكترونات من الطبقة الخارجية للمعادن إلى الذرات اللامعدنية. وتربح ذرة اللامعادن ما يكفيها من الإلكترونات لتملأ طبققتها الخارجية. لينتهي كل من ذرات المعادن واللامعادن بطبقات إلكترونية خارجية ممتلئة. يصبح لها التشكيل الإلكتروني في الغاز النبيل.

يوضح الشكل 2.4 أن :

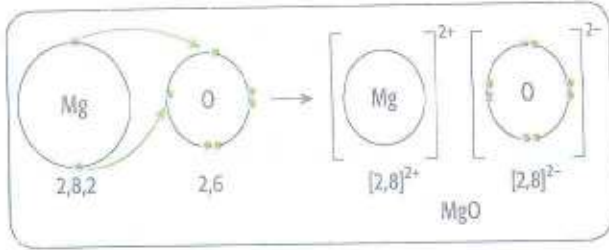
- لأيون الصوديوم بنية إلكترونية $[2.8]$ تماماً كبنية النيون.
- لأيون الكلوريد بنية إلكترونية $[2.8.8]$ تماماً كبنية الأرجون.

الحقيقة

أول من أشار إلى أن التشكيل الإلكتروني لأيونات مماثل ذلك للغازات النبيلة كان الفيزيائي الألماني والتر كوسل في 1916. وفي العام نفسه توصل الكيميائي الأمريكي جيلبرت لويس بشكل مستقل إلى الفكرة ذاتها.



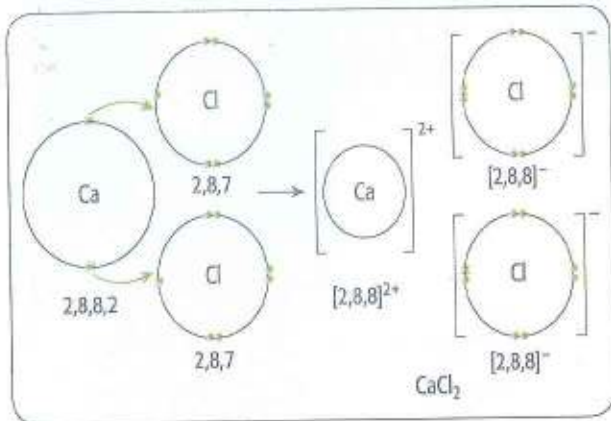
الشكل 2.4 تشكل أيون الصوديوم وإيون الكلوريد بانتقال الإلكترون .



الشكل 4.5 مخطط النقطة - و - التصالب لأكسيد المغنيزيوم.

كلوريد الكالسيوم

تمتلك كل ذرة كالسيوم إلكترونين اثنين في طبقتها الخارجية يمكنهما الانتقال إلى ذرتي كلور. تحقق ذرة الكالسيوم بخسارتها الكترونين التشكيل الالكتروني (2,8,8) (الشكل 6.4). وحقق كل من ذرتي الكلور الاثنيتين بربحها الكترون لكل ذرة التشكيل الالكتروني «للغاز النبيل» الأرغون.



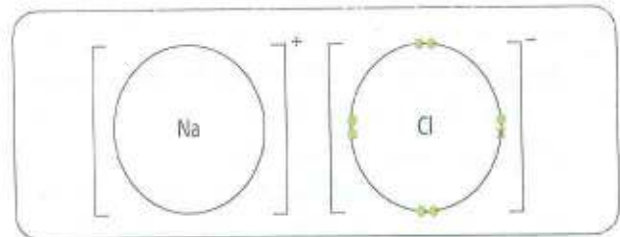
الشكل 6.4 مخطط النقطة - و - التصالب لكلوريد الكالسيوم

اختبر معلوماتك

- 1 ارسم مخططات النقطة - و - التصالب للمركبات الأيونية التالية. مبنياً فيها الكترونات الطبقة الخارجية فقط.
 - a كلوريد البوتاسيوم. KCl
 - b أكسيد الصوديوم. Na_2O
 - c أكسيد الكالسيوم. CaO
 - d كلوريد المغنيزيوم. $MgCl_2$



الشكل 3.4 تتكون بلورات هذا الملح من ملايين من ايونات الصوديوم وايونات الكلور.

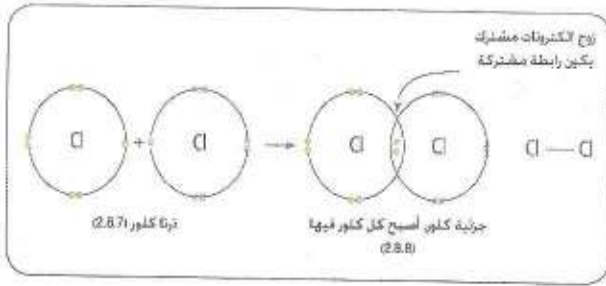


الشكل 4.4 مخطط النقطة - و - التصالب لكلوريد الصوديوم.

بعض أمثلة مخططات النقطة - و - التصالب

أكسيد المغنيزيوم

عندما يتفاعل المغنيزيوم مع الأكسجين مشكلاً أكسيد المغنيزيوم ينتقل زوج الالكترونات من الطبقة الخارجية لذرة المغنيزيوم إلى المدارات غير الممتلئة لذرة الأكسجين. وحقق كل من ذرات المغنيزيوم بخسارتها زوج الالكترونات التشكيل الالكتروني (8,2) (الشكل 5.4). وبحقق كذلك كل من ذرات الأكسجين بربحه زوجاً من الالكترونات التشكيل الالكتروني (8,2). يمثل (8,2) التشكيل الالكتروني للنيون، أي أنه «تشكيل غاز نبيل».



الشكل 8.4 تتشارك ذرتا كلور بالالكترونات لتكوين رابطة مشتركة مفردة.

- نقوم عند رسم تراتيب الالكترونات في الجزيئة بما يلي:
- استخدام «النقطة» لتمثيل الاكترون من إحدى الذرات و«التصالب» لتمثيل الاكترون من الذرة الأخرى.
 - إذا كان ثمة أكثر من نوعين من الذرات يمكن اللجوء لاستعمال رموز إضافية، كالدائرة الصغيرة أو المثلث الصغير.
 - نرسم الالكترونات الخارجية أزواجاً. للتأكيد على عدد الأزواج الرابطة وعدد الأزواج الوحيدة.
 - يبين الشكل 9.4 بعض أمثلة مخططات النقطة - و- التصالب لجزيئات بسيطة مرتبطة تشاركياً، ثمة حالات لاخفق فيها الالكترونات حول نواة الذرة تشكيل الغاز النبيل. مثلاً:
 - ثلاثي فلوريد البورون، BF_3 ، له ستة الكترونات حول ذرة البورون، توصف ذرة البورون بأنها «فقيرة بالالكترونات».
 - سداسي فلوريد الكبريت، SF_6 ، له اثنا عشر الكترونات حول ذرة الكبريت المركزية. ويقال ان لذرة الكبريت «ثمانية موسعة» (الشكل 10.4).

اختبر معلوماتك

2 ارسم مخططات نقطة - و- تصالب لكل من الجزيئات ذات الربط التشاركي. عين فقط الالكترونات في الطبقات الخارجية. لاحظ أن ذرة البريليوم في القسم d فقيرة بالالكترونات وفي القسم e ذرة الفسفور لها «ثمانية موسعة».

- a رباعي كلورميتان، CCl_4
b كلوريد الفسفور (III)، PCl_3
c البروم، Br_2
d كلوريد البريليوم، $BeCl_2$
e كلوريد الفسفور (V)، PCl_5

4.3 الربط المشترك الروابط المشتركة المفردة

عندما يتحد ذرتان لامعدنيتان، يقتسمان زوجاً من الالكترونات أو أكثر فيما بينهما. يسمى زوج الالكترونات المقتسم رابطة مشتركة مفردة. أو زوجاً رابطياً. وتمثل الرابطة المشتركة المفردة بخط مفرد بين الذرات. مثلاً $Cl-Cl$.

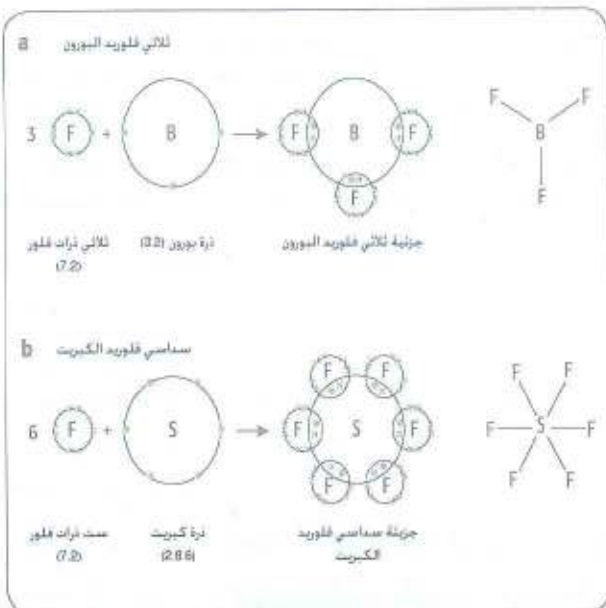
يمكنك أن ترى أنه عندما تتحد ذرات الكلور سوياً لاتدخل كل الكتروناتها في الارتباط. فلا تدخل أزواج الالكترونات في الطبقة الخارجية في الارتباط وتدعى أزواجاً وحيدة. تمتلك كل ذرة في جزيئة الكلور ثلاثة أزواج وحيدة من الالكترونات وتتشارك بزواج واحد من الكترونات الربط. (الشكل 8.4)



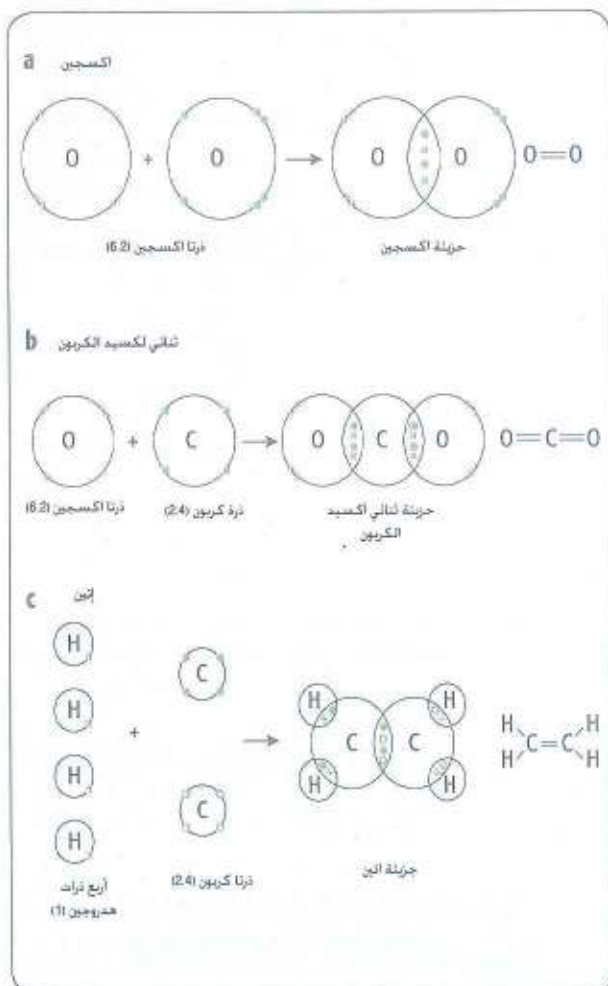
الشكل 7.4 (a) البروم و(b) اليود عنصران، يمتلك كلاهما جزيئة مشتركة بسيطة.

للحقيقة

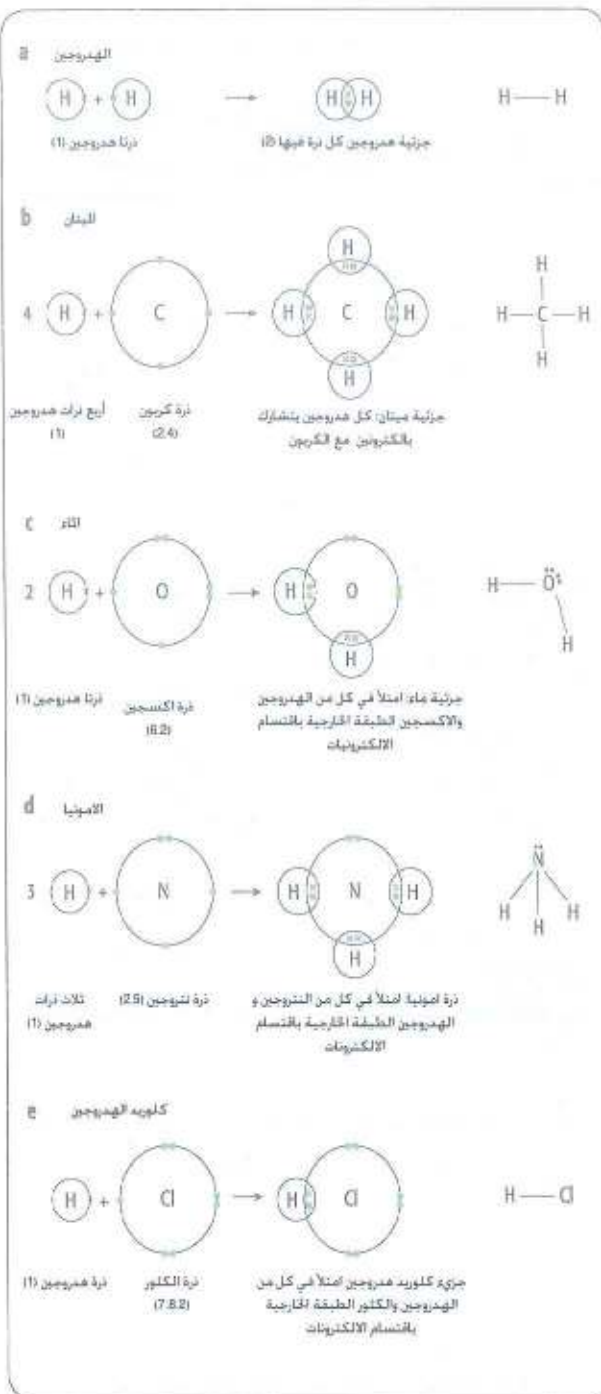
كان العالم الانكليزي اسحاق نيوتن أول من اقترح أن جسيمات المادة تجمع بينها قوى. كان ذلك 1685.



الشكل 10.4 مخطط النقطة - و- التصالب لـ a ثلاثي كلوريد البورون BF_3 ، و b سداسي فلوريد الكبريت.



الشكل 11.4 مخططات النقطة - و- التصالب لـ a الأكسجين O_2 و b ثاني أكسيد الكربون CO_2 و c الإيثين C_2H_4 .



الشكل 9.4 مخططات النقطة - و- التصالب لبعض المركبات التشاركية a الهيدروجين H_2 ، b الميثان CH_4 ، c الماء H_2O ، d الأمونيا NH_3 ، و e كلوريد الهيدروجين HCl .

الروابط المشتركة المتعددة

يمكن لبعض الذرات أن تترايط بعضها مع بعض باقتسام زوجين من الإلكترونات. تسمى الرابطة المتكونة **رابطة مشتركة مزدوجة**. تمثل الرابطة المشتركة المزدوجة بخط مضاعف بين الذرات المعنية. مثلاً $O=O$. يعرض الشكل 11.4 مخططات النقطة - و- التصالب لكل من الأكسجين وثاني أكسيد الكربون والإيثين، وهي تمتلك جميعاً روابط مزدوجة.

• حتى تتشكل جزيئة الأكسجين تأخذ كل من ذريته الكترونيين

أثنى لإتمام الطبقة الخارجية. إذن ثمة زوجان من الإلكترونات

المشتركة مع تشكيل إثنين من الروابط المشتركة.

• أما من أجل ثنائي أكسيد الكربون فتحتاج كل ذرة أكسجين

لاكنساب الكترونين اثنين كما في السابق. لكن ذرة الكربون تحتاج

لاكتساب أربعة الكسوريات لإتمام طبقنها الخارجية. وهكذا تشكل

كل من ذرتي الاكسجين رابطتين مع الكربون ، بحيث يصح

للكربون ثمانية إلكترونات حول نواته.

• وفي الأيتن يتشارك ذرنا هدير وحين بزوح من الالكترونات مع ذرة

الكربون. ويبقى في كل من ذرتي الكربون الكترونان اثنان في

الطبقة الخارجية للذرة ترتبط بسهولة فتتشكل بذلك رابطة

and the following results:

ويمكن للذرات أن تتحد بسوية بتشاركها بثلاثة أزواج من الإلكترونات

شكلا لمانا قديم

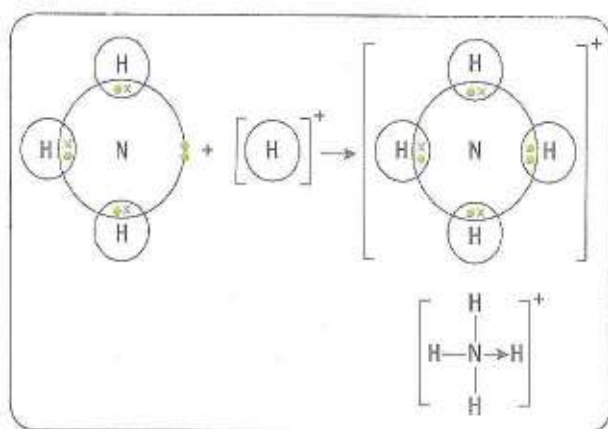
124 مخطط نقطة مع النص: الرابط الثلاثة في حذرة

النتروجين.

تنقسم كل من ذرتي النتروجين ثلاثة أزواج من الإلكترونات. فنرى

كل ذرة ثلاثة من الالكترونات لتكمل بذلك طبقتها الخارجية

وتتشكل بذلك جزيئة الأزوت.



الشكل 13.4 تشكل الرابطة التساندية في أيون الأمونيوم.

تمثل الرابطة التساندية في الصيغ المفصلة للمركبات (التي تظهر كل الذرات والروابط) بسهمين ينطلق رأسه مبتعداً عن الزوج الوحيد المشكل للرابطة.

ومن الجزيئات الأخرى ذات الروابط التساندية، كلوريد الألمنيوم، يوجد

هذا المركب في درجات الحرارة العالية بشكل جزئيات صغرتها

AICI، وهي جزيئة فقيرة بالالكترونات، إذ أنها بحاجة إلى زوج من

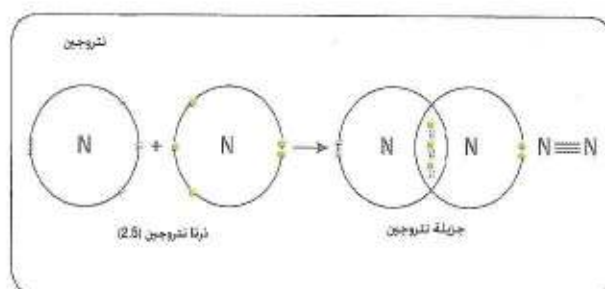
الالكترونيات لاتمام الطبقة الخارجية للألومنيوم.

وتتحد ، في درجات الحرارة الأدنى. جزيئتان من AICI₃ لتعطيا

جزيئة صيغتها Al_2O_3 تتحد ذرنا $AlCl_3$ بأن تقوم الأزواج الوحيدة

من الالكترونات على ذرتي الكلور يتكون روابط تساهمية مع ذرتي

الألمنيوم. كما هو موضح في الشكل 14.4



الشكل 12.4 مخطط النقطة و-و- التصلب في جزيئة النتروجين.

اختبر معلوماتك

3 اِرسَم بِخَطِّطِ النِّقْطَةِ - ٥- التَّصَالِبِ المَجْرِيَّاتِ القَائِمَةِ اِت

 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ لایسین α

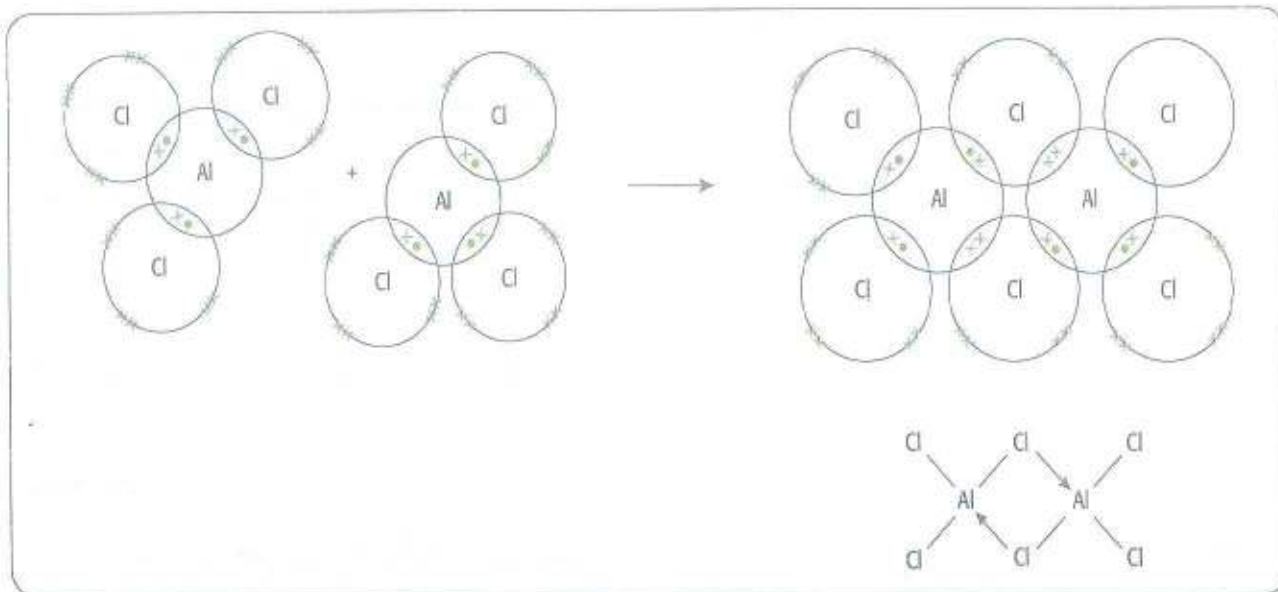
في الثاني من شهر الكريون

الربط التساندي (ارتباط المنح التساهمي)

تتشكل الرابطة التساندية (أو رابطة المنح التساهمي)

عندما تقدم ذرة واحدة كلا الالكترونين اللازمين للرابطة

المشركة



الشكل 14.4 مخطط النقطة - و- التصالب لجزيئة كلوريد الألمنيوم Al_2Cl_6 .

الرابطه	طاقة الرابطه ك. جول / مول ¹	طول الرابطه ن. م
C-C	350	0.154
C=C	610	0.134
C-O	360	0.143
C=O	740	0.116

الجدول 1.4 أمثلة قيم طاقات الروابط وأطوالها.

يؤثر طول الرابطة في تفاعلية المركب. تتصف الجزيئات في الحال الغازية والسائلة بأنها في حركة عشوائية دائبة التصادم فيما بينها. ولا يحدث التفاعل بين الجزيئات إلا عندما تتصادم بطاقة تكفي لكسر الروابط في إحدى الجزيئين المتفاعلين أو في الاثنین معاً. فالنيتروجين مثلاً غير تفاعلي لأنه يمتلك رابطة ثلاثية $N \equiv N$. يلزم لكسرها مقدار زائد من الطاقة يساوي 994 ك جول مول⁻¹. وأما الأكسجين فأكثر تفاعلية. ومع أنه ذو رابطة مزدوجة لكنه لا يلزم لكسر مول واحد من روابط $C=O$ سوى 496 كيلو جول مول⁻¹. ويقدر طول الرابطة أحد العوامل التي تؤثر في تفاعلية الجزيئة. ومن العوامل الأخرى المهمة قطبية الرابطة (انظر الصفحة 62) وهل هي من النوع π (رابطة باي) (انظر الصفحة 58) أو من النوع σ (رابطة سيجما). كل ذلك له دور في كبير التفاعلية الكيميائية.

اختبر معلوماتك

4 a ارسم مخططات نقطة - و- تصالب لإظهار تشكيل الرابطة التساندية بين الأنواع التالية:

أ ثلاثي فلوريد النورون، BF_3 ، والأمونيا NH_3 . لتكوين مركب (صلب) من F_3BNH_3 .

ii الفسففين، PH_3 ، وأيون الهيدروجين، H^+ . لتكوين أيون PH_4^+ .

b اكتب الصيغة المفصلة لكل من المركبين المتشكلين في a. ومثل الرابطة التساندية بسهم.

طول الرابطة وطاقاتها

يمكن القول بشكل عام، إن الروابط المزدوجة هي أقصر من الروابط المفردة. ويعزى ذلك إلى أن للرابطة المزدوجة كمية أكبر من الشحنة السالبة بين نواتي الذرتين فيزداد التجاذب بين الالكترونات و النواتين قوة. مما يؤدي إلى زيادة تقاربهما. وبذلك تقصر الرابطة وتزداد قوتها. تقاس قوة الرابطة بقياس **طاقة الرابطة** وهي الطاقة اللازمة لكسر مول واحد من رابطة معينة في الحال الغازية للجزيئة (انظر أيضاً الفصل 6). يعرض الجدول 1.4 بعض قيم أطوال الروابط وطاقاتها.

اختبر معلوماتك

5 يضم الجدول التالي أطوال الروابط وطاقتها لبعض هاليدات الهيدروجين :

هاليد الهيدروجين	طول الرابطة / ن م	طاقة الرابطة / ك جول مول ⁻¹
H-Cl	0.127	431
H-Br	0.141	366
H-I	0.161	299

a ما هي العلاقة بين طول الرابطة وطاقها الرابطة في هاليدات الهيدروجين هذه ؟

b علل السبب في تناقص قيم طاقة الرابطة وفق الترتيب $HI < HBr < HCl$.

c اقترح طولاً للرابطة في هاليد فلوريد الهيدروجين ، HF.

4.4 أشكال الجزيئات

نظرية تنافر الزوج الإلكتروني

بما أن للالكترونات جميعاً الشحنة (السالبة) نفسها ، لذا فهي تتنافر عندما تتقارب. وهكذا يتنافر الزوج الإلكتروني في الروابط المحيطة بالذرة المركزية في جزيئة مع الأزواج الإلكترونية الأخرى. ونرغم قوى التنافر هذه الأزواج الإلكترونية على الابتعاد حتى تصبح قوى التنافر أصغر.

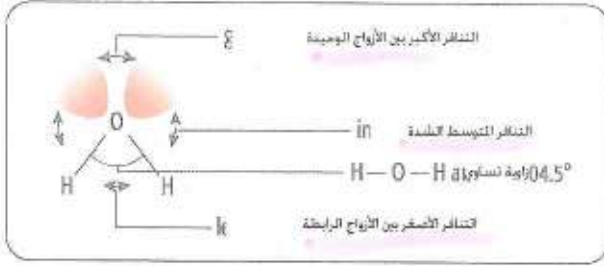
يعتمد شكل الجزيئة ذات الروابط المشتركة وزوايا الروابط فيها على:

- عدد أزواج الالكترونات حول الذرة.
- أي أزواج وحيدة أم أزواج رابطة؟
- تمتلك أزواج الالكترونات الوحيدة غمامة شحنة الكترونية أكثر تركيزاً من أزواج الالكترونات الرابطة. فغمامات شحنتها أكثر اتساعاً وأقرب بعض الشيء من نواة الذرة المركزية . الأمر الذي ينتج عنه مقدار مختلف من التنافر بين أنواع أزواج الالكترونات المختلفة .
- ويترتب التنافر كالتالي:

زوج وحيد-زوج وحيد (التنافر الأكبر) < زوج وحيد-زوج رابط < زوج رابط-زوج رابط

(التنافر الأصغر).

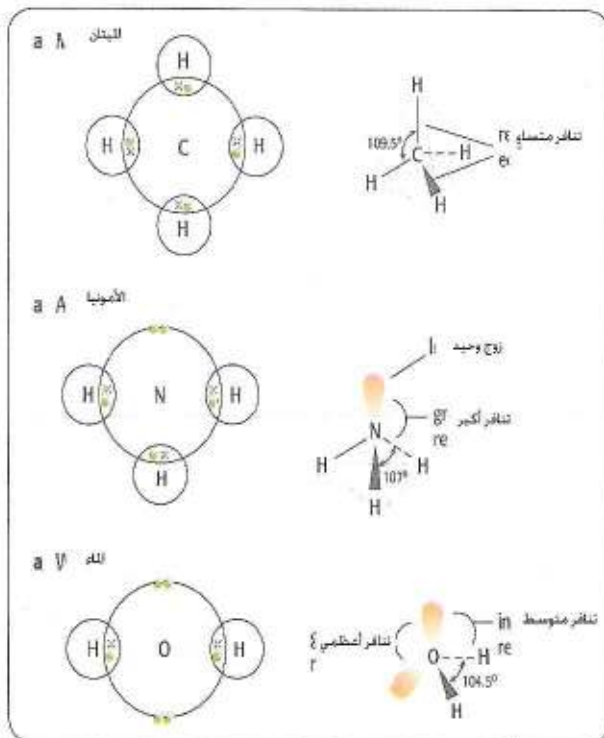
يبين الشكل 15.4 التنافر بين الأزواج الوحيدة (زهر) والأزواج الرابطة (أبيض) في جزيئة الماء



الشكل 15.4 التنافر بين أزواج الالكترونات الوحيدة والرابطة في جزيئة الماء.

تعيين أشكال الجزيئات

تعين الاختلافات في تنافر الزوج الإلكتروني شكل الجزيئة وزوايا الروابط فيها. يقارن الشكل 16.4 أشكال الجزيئة وزوايا الروابط في كل من الميثان والأمونيا والماء. يعرض الشكل 4.17 نماذج مجسمة لهذه الجزيئات. لكل من هذه الجزيئات الأربع أربعة أزواج من الالكترونات حُيط بالذرة المركزية. يلاحظ أنه عند رسم المخططات الثلاثية الأبعاد يمثل «الإسفين» المثلث الرابطة المتجهة نحوك ويمثل الخط المنقط الرابطة المبتعدة عنك.



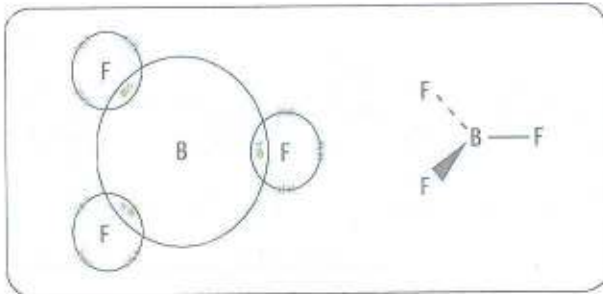
الشكل 16.4 تعتمد زوايا الروابط في a الميثان و b الأمونيا و c الماء على نط تنافر الزوج الإلكتروني.

مزيد من أشكال الجزيئات

يمكننا، باتباع قواعد تناظر الزوج الإلكتروني، تعيين أشكال جزيئات أخرى.

ثلاثي فلوريد البورون

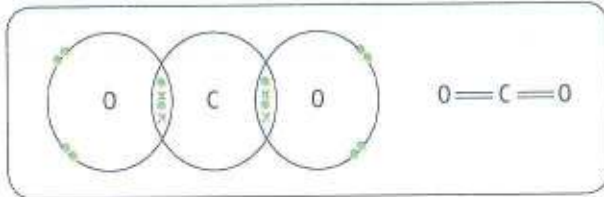
ثلاثي فلوريد البورون جزيئة فقيرة بالإلكترونات، فهي لا تمتلك سوى ستة إلكترونات في طبقته الخارجية. تتنافر أزواج الإلكترونات الثلاثة الوحيدة هذه بالتساوي، لذلك فزوايا الرابطة H-B-F فيها 120° (الشكل 18.4) يوصف شكل هذا الجزيئة بأنه مثلثي مستوي. (مثلي يعني أن له ثلاث زوايا)



الشكل 18.4 ثلاثي فلوريد البورون.

ثنائي أكسيد الكربون

يمتلك هذا الجزيء اثنتين من روابط الكربون-الأكسجين المزدوجة بدون أية أزواج وحيدة. تتنافر الإلكترونات الأربع في كل من الروابط المزدوجة مع الإلكترونات الأخرى بطريقة مائلة للإلكترونين في الروابط المفردة. (الشكل 19.4). لذا فإن زاوية الرابطة $O=C=O$ تساوي 180° يوصف شكل هذه الجزيئة بأنه خطي.

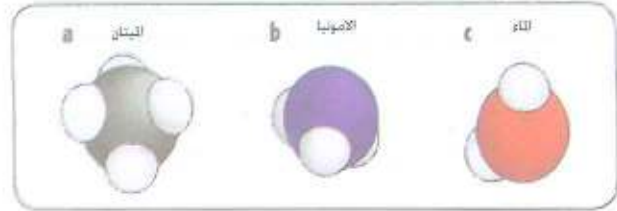


الشكل 19.5 ثنائي أكسيد الكربون

الحقيقة

توصف جزيئة ثلاثي فلوريد الكلور، ClF_3 ، بأنها مثلثية هرمية. لوجود زوج من الإلكترونات الوحيدة في كل جزيئة. يتنافر الواحد منها مع الآخر بأكبر من تناظر الأزواج الرابطة.

وهكذا تصغر زاوية الرابطة $F-Cl-F$ إلى القيمة 87.5°



الشكل 17.4 أشكال الجزيئات. ثلاثة نماذج مجسمة تبين شكل الجزيئة لكل من a الميتان، CH_4 ، b الأمونيا، NH_3 ، c الماء، H_2O .

• للميتان أربعة أزواج من الإلكترونات الرابطة خيط بذرة الكربون المركزية. وينشأ عن قوى التناظر المتساوية لكل من هذه الأزواج من الإلكترونات الرابطة شكل رباعي وجوه فيه زاوية $H-C-H$ تساوي 109.5° .

• أما في الأمونيا والماء فيتنشوه الترتيب الرباعي الوجوه للأزواج الإلكترونية حول الذرة المركزية.

• للأمونيا ثلاثة أزواج إلكترونية رابطة وزوج وحيد واحد. وبما أن التناظر زوج وحيد-زوج رابط أكبر منه في زوج رابط - زوج رابط. تدفع أزواج الإلكترونات الرابطة لمزيد من الاقتراب بعضها من بعض. وهذا يعطي جزيئة الأمونيا شكلاً هرمياً مثلثياً. زاوية $H-N-H$ فيه تساوي 107° .

• يمتلك الماء زوجين من الإلكترونات الرابطة وزوجين وحيدين. والتناظر الأعظمي للزوج من الإلكترونات هو بين الزوجين الوحيدين. الأمر الذي يدفع بالروابط إلى مزيد من التقارب. وشكل جزيئة الماء هو شكل V لاخطي. الزاوية $H-O-H$ فيها تساوي 104.5° .

اختبر معلوماتك

6 a خمن شكل الجزيئات التالية التي قمت برسمها في الاختبار-2

i رباعي كلور الميتان، CCl_4

ii كلوريد البيريليوم، $BeCl_2$

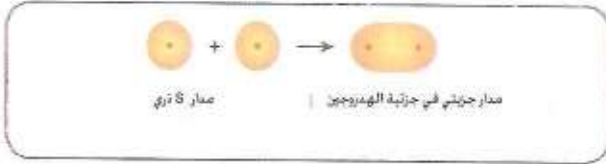
iii كلوريد الفسفور (III)

b ارسم مخطط النقطة -و- التصالب لكل من الجزيئتين:

i سلفيد الهيدروجين، H_2S

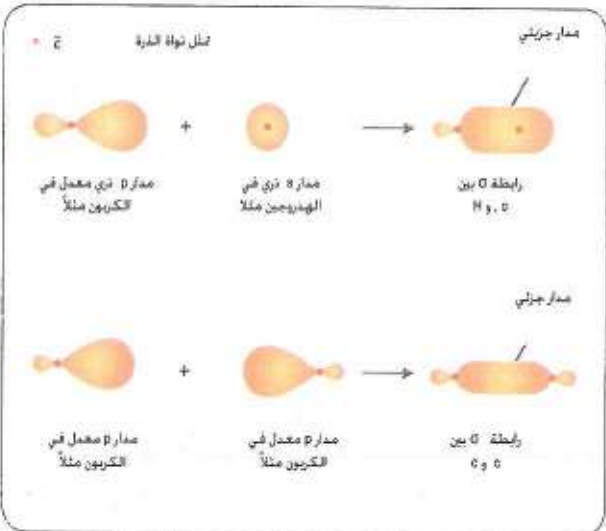
iii الفسفين، PH_3

الرابطه قوة مع ازدياد مقدار التداخل. يوضح الشكل 21.4 كيف تتداخل مدارات S الذرية لذرتي الهيدروجين لتكوين رابطه مشتركة.



الشكل 21.4 يتداخل مدارا S ذريان في الهيدروجين لتكوين رابطه مشتركة.

كذلك يمكن لمدارات P الذرية أن تتداخل لتكوين روابط مشتركة. تتعدل مدارات P عند دخولها في تكون روابط مفردة لتحتوي بعض خواص المدار S، فينغير شكل المدار بعض الشيء لجعل أحد قصوص المدار P أكبر. وعندما تتداخل إحدى مدارات P المعدلة هذه خطياً (نهاية - أمام) مع مدار S أو مع مدار P معدل آخر تسمى الرابطه σ (رابطه سيجما). يوضح الشكل 22.4 كيفية تكون روابط σ .



الشكل 22.4 رابطتا σ تكونتا بالتداخل الخطي بين المدارات الذرية. (تداخل نهاية - أمام)

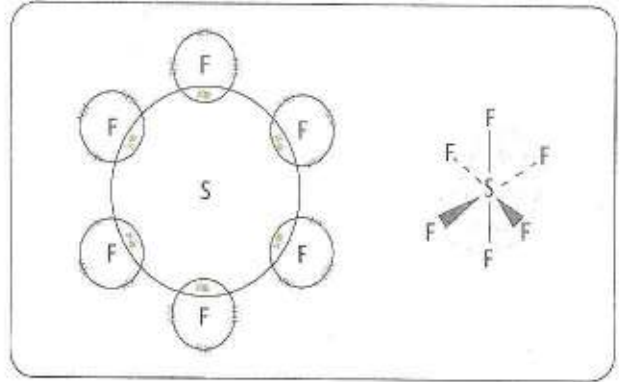
تتوزع الكثافة الالكترونية بانتظام حول الخط الواصل بين الذرات المكونة للرابطه.

تدعى الروابط التي تتشكل بتداخل مدارات P جانبياً الروابط (روابط P). تنصف الرابطه π بأنها غير متناظرة حول

سداسي فلوريد الكبريت

يمتلك هذا الجزيء ستة أزواج رابطه من الالكترونات بدون أية أزواج وحيدة.

وينجم عن التنافر المتساوي بين أزواج الكترونات بنية موضحة في الشكل 20.4: زوايا الرابطه جميعاً تساوي 90° وتوصف بأنها جزيئة ثمانية الوجوه.



الشكل 20.4 سداسي فلوريد الكبريت

اختبر معلوماتك

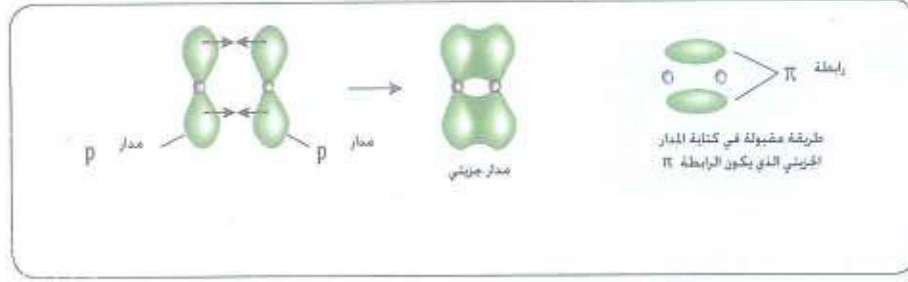
7 ارسـم مخطط نقطة -و- تصالـب جزيئـة سداسـي فلوريد السـليـنيـوم SeF_6 . لذرة السيلينيوم ستة الكترونات في طبقته الالكترونية الخارجية.

b استنتج شكل سداسي فلوريد السلينيوم.

c ارسـم شـكل جزيئـة كلـوريـد الفسـفور (V) الذي رسـمت مخطط نقطة -و- تصالـب لها في الاختبار 2.

الروابط σ والروابط π

تتكون الرابطه المشتركة المفردة عندما تتحد معاً ذرتا لامعدن. يمتلك كل من الذرتين المتحدتين مداراً ذرياً فيه الكترون واحد غير متزوج. تتداخل المدارات الذرية عندما تتكون الرابطه المشتركة معطية مداراً متحداً يحتوي على الكترونين اثنين. يسمى هذا المدار المتحد مداراً جزيئياً. ويعين مقدار تداخل المدارات الجزيئية قوة الرابطه. فتزداد



الشكل 23.4 تتكون روابط π بالتداخل الجانبي بين المدارات الذرية

الإيثين:
الصيغة المفصلة للإيثين هي

المحور الواصل بين نوى الذرات التي تكون الرابطة. يبين الشكل 23.4 كيفية تكوين الرابطة π من مداري p يتداخلان جانبياً.

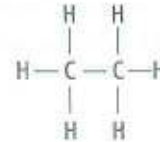
كثيراً ما ترسم رابطة π مفردة على شكل غمامتين الكترونيتين تنشأ كل منهما من أحد فصوص المدار P، لكن لا تنس أن غمامتي الالكترونات في الرابطة π تمثل رابطة واحدة مكونة من مجموع الكترونيين.

أشكال بعض الجزيئات العضوية

يمكن تفسير شكل الجزيئة بدلالة أنماط الكثافة الالكترونية التي تصادف في روابط σ وروابط π .

الإيثان

الصيغة المفصلة للإيثان هي:



تتكون الروابط في الإيثان جميعاً بالتداخل الخطي بين المدارات الذرية، أي أنها جميعاً روابط σ .

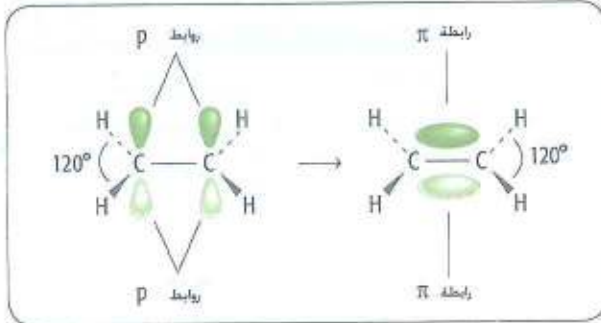
يوضح الشكل 24.4 توزيع الكثافة الالكترونية في الإيثان بروابط σ فيه. تتنافر كل مناطق الكثافة الالكترونية بالتساوي، مما يجعل الزوايا H-C-H متساوية (109.5°)

تمتلك كل من ذرتي الكربون في الإيثين أربعة الكترونات خارجية تشكل ثلاثة منها روابط σ . اثنتين منها مع ذرتي الهيدروجين والثالثة مع ذرة الكربون الأخرى.

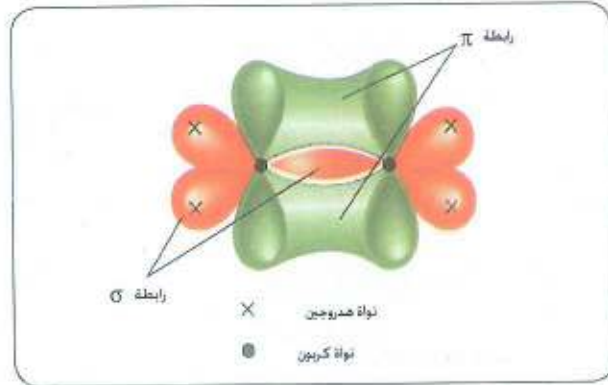
ويقع الالكترون الرابع في كل من ذرتي الكربون في المدار P؛ ما يلبث أن يتداخل جانبياً مع مدار P المثل على ذرة الكربون الأخرى فيتشكل بذلك مدار π .

يبين الشكل 25.4 كيفية حدوث ذلك.

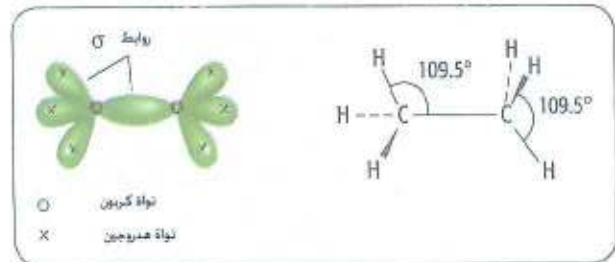
يوضح الشكل 26.4 توزيع الكثافة الالكترونية في كلا رابطتي σ و π .



الشكل 25.4 تتداخل مدارات p لتشكيل رابطة في الإيثين.



الشكل 26.4 توزيع الكثافة الالكترونية في الإيثين.



الشكل 24.4 توزيع الكثافة الالكترونية في الإيثان



الشكل 27.4 معادن. بدءاً من الزاوية اليسار الأعلى. مع عقارب الساعة: صوديوم، ذهب، زنبرق، مغنيزيوم، نحاس.

للحقيقة

لماذا الزنبرق سائل (الشكل 29.4). تربط بين ذرات الزنبرق رابطة معدنية - مع ذلك فهو سائل. يوحى ذلك بأن الرابطة المعدنية ليست قوية، لكن لم ذلك؟ يمكنك التوصل إلى معرفة السبب في ذلك بالقيام ببعض البحث الشخصي في الشبكة العنكبوتية بأن تكتب مثلاً «لماذا الزنبرق سائل» أو relativistic contraction.

أغلب المعادن لها نقاط غليان مرتفعة ونقاط انصهار مرتفعة يلزم مقدار كبير من الطاقة لا ضعاف قوى التجاذب الكبيرة بين أيونات المعدن والالكترونات اللامتوضعة. ولا يمكن التغلب على قوى التجاذب هذه إلا في درجات حرارة عالية.

والإيتين جزئية مستوية لأن ذلك يؤمن التداخل الأعظمي بين مدارات P التي تكون الرابطة π . ستلاحظ أن الغماقات الالكترونوية المكونة للرابطة π تقع فوق مستوي نوى الكربون والهيدروجين وحته. والمتوقع أن تكون الزاوية H-C-H في هذا المركب نحو 120° لأن مناطق الكثافة الالكترونوية في الرابطة σ موزعة بالتساوي. لكن بسبب موضع الرابطة π فإن هذه الزاوية هي 117° . وذلك يجعل قوى التنافر أصغر.

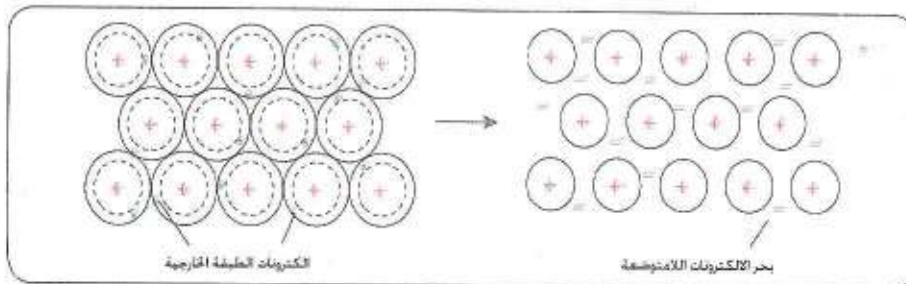
5.4 الربط المعدني ما هي الرابطة المعدنية؟

ترتص الذرات في المعدن سوية بترتيبات منتظمة تدعى الشبكة. وتميل ذرات المعادن في الشبكة إلى التخلي عن الكتروناتها الخارجية فتصبح أيونات موجبة. تقع الكترونات الطبقة الخارجية في مستويات طاقة جديدة. وهي حرة في حركتها خلال شبكة المعدن. نسمى هذه الالكترونات: الالكترونات اللامتوضعة. وينصف هذا النوع من الالكترونات بأنه لا ينتمي إلى ذرة أو رابطة بعينها. الرابطة المعدنية قوية لأن الأيونات تنماسك بالتجاذب الكهراكيدي القوي بين شحنها الموجبة والشحنة السالبة للالكترونات اللامتوضعة. (الشكل 28.4). ويفعل هذا التجاذب الكهراكيدي في جميع الاتجاهات. تزداد الرابطة المعدنية قوة مع:

- ازدياد الشحنة الموجبة على الأيونات في شبكة المعدن.
- تناقص حجم أيونات المعدن في الشبكة.
- ازدياد عدد الالكترونات المتحركة في الذرة.

الربط المعدني وخواص المعادن

يمكن استخدام النموذج المقترح للربط المعدني لشرح كثير من خواص المعادن.



الشكل 28.4 الرابطة المعدنية: ثمة قوى جاذب قوية بين الأيونات المشحونة إيجابياً وبين الالكترونات اللامتوضعة.

الحرارية 400 واط م⁻¹ ك⁻¹ لماذا تزود بعض قدور الفولاذ غير القابل

للمصدأ بقاعدة من نحاس؟

c لماذا الألمنيوم أفضل ناقلاً للكهرباء من الصوديوم؟

6.4 القوى بين الجزيئية

تكون القوى ضمن الجزيئات الناجمة عن الارتباط المشترك قوية. بينما القوى بين الجزيئات تكون ضعيفة بالمقارنة. وتسمى القوى بين الجزيئية.

ثمة ثلاثة أنواع من هذه القوى:

* قوى فان درفالز (تدعى أيضاً قوى التشتت وقوى ثنائي القطب المؤقت - ثنائي القطب المحرض).

* قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب الدائم.

* قوى الربط الهيدروجيني.

يقارن الجدول 2.4 القوة النسبية بين هذه الأنواع من القوى بين الجزيئية والروابط الأخرى.

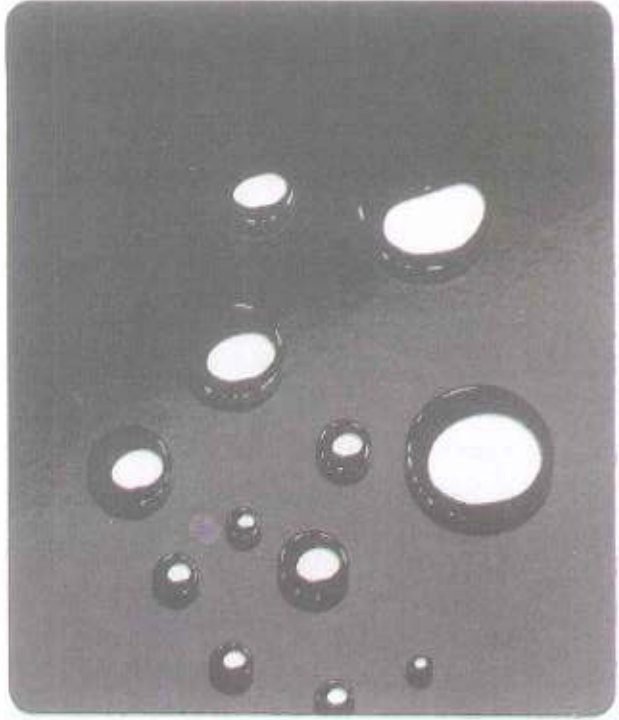
نوع الرابطة	قوة الرابطة / ك جول مول ⁻¹
الرابطة الأيونية في كلوريد الصوديوم	760
رابطة O-H المشتركة في الماء	464
الرابطة الهيدروجينية	20-50
قوى ثنائي القطب - ثنائي القطب الدائم	5-20
قوى فان درفالز	1-20

الجدول 2.4 مقارنة الأنواع المختلفة من الروابط والقوى بين الجزيئية.

لتفهم كيف تعمل القوى بين الجزيئية علينا التعرف في البدء على الكهرسلبية وقطبية الرابطة.



الشكل 30.4 تسمح القوى بين الجزيئية في الماء لبعض الحشرات بالتزلق على سطحه.



الشكل 4.29 الزئبق سائل في درجة الحرارة العادية.

المعادن تنقل الكهرباء

عندما تطبق فولطية على قطعة من المعدن، يمر تيار كهربائي فيها لأن الإلكترونات اللامتوضعة حرة الحركة. والربط المعدني هو نوع الربط الوحيد الذي يسمح لنا بالتنبؤ بثقة بأن جسمًا صلبًا ينقل الكهرباء. لا يمكن للأجسام الصلبة ذات الروابط المشتركة نقل الكهرباء لأن إلكتروناتها ليست حرة الحركة. باستثناء الغرافيت. ولا يمكن للأجسام الصلبة الأيونية نقل الكهرباء لأن كلا الإلكتروناتها وأيوناتها ليست حرة الحركة.

المعادن تنقل الحرارة

يعزى نقل الحرارة في جزء منه إلى حركة الإلكترونات اللامتوضعة وفي جزء آخر إلى الاهتزازات التي تمر من أيون معدن إلى آخر.

اختبر معلوماتك

8 أجب الأسئلة التالية. مع الشرح الكامل بدلالة الربط المعدني.

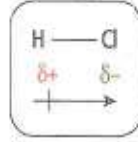
a فسر لماذا يمتلك الألمنيوم نقطة انصهار أعلى منه للصوديوم.

b ناقلية الحديد غير القابل للمصدأ الحرارية هي 82 واط م⁻¹ ك⁻¹

وناقلية النحاس

الكهرسلبية

الكهرسلبية هي مقدرة ذرة معينة، مرتبطة تشاركياً بذرة أخرى، أن تجذب زوج الإلكترونات الرابطة نحوها.



الشكل 31.4 كلوريد الهيدروجين جزيئية قطبية

يبين الشكل 31.4 الرابطة القطبية في كلوريد الهيدروجين. وكلما ازداد الفارق في قيمة الكهرسلبية بين الذرات في الرابطة المشتركة ازدادت الرابطة قطبية. تقاس درجة قطبية الجزيئة بعزم ثنائي القطب فيها. ويبين اتجاه ثنائي القطب بالسهم \rightarrow يشير السهم إلى النهاية المشحونة جزئياً سلبياً في ثنائي القطب.

وفي الجزيئات التي يزيد عدد ذراتها على اثنتين علينا أن نأخذ بالحسبان:

• قطبية كل رابطة

• ترتيب الروابط في الجزيئة

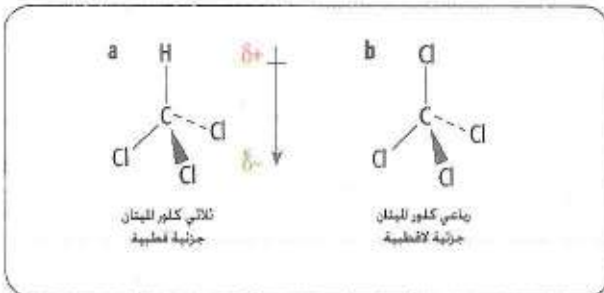
فجزيئة ثلاثي كلور الميثان CHCl_3 قطبية، تنجها ثنائيات القطب

C-Cl الثلاثة فيها إلى الاتجاه نفسه، لذلك لا نعدم محصلتها

بفعل قطبية الرابطة C-H ، وذلك لأن الرابطة C-H تكاد تكون

لاقطبية. فالتوزع الإلكتروني غير متناظر والجزيئة قطبية ذات نهاية

سلبية باتجاه ذرات الكلور. بعرض ذلك الشكل 32.4 a



الشكل 32.4 قطبية كل من a ثلاثي كلور الميثان، و b رباعي كلور الميثان.

وبعض الجزيئات غير قطبية بالرغم من أنها تحتوي على روابط قطبية. ويعزى ذلك إلى أن الروابط القطبية في هذا النوع من الجزيئات مرتبة بطريقة تنفاني معها ثنائيات الأقطاب. ومثالها رباعي كلوريد الميثان CCl_4 (الشكل 32.4 b) تحوي هذه الجزيئة أربع روابط قطبية C-Cl تنجها نحو الزوايا الأربع لرباعي وجوه. وهكذا تنفاني ثنائيات الأقطاب في كل من الروابط الأربع. والجزيئة لاقطبية.

وكلما ازدادت قيمة الكهرسلبية ازدادت قوة الذرة على جذب

الإلكترونات في الرابطة المشتركة نحوها. تتلخص أنماط

الكهرسلبية في المجموعات من I إلى VII على النحو:

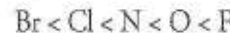
• تزداد الكهرسلبية عبر الدور من المجموعة I إلى VII

• تزداد الكهرسلبية صعوداً في كل مجموعة.

يعني هذا أن الفلور هو أكثر العناصر كهرسلبية.

وتترتب كهرسلبية العناصر الأكثر كهرسلبية على النحو:

ازدياد الكهرسلبية



ويمتلك الكربون والهيدروجين كهرسلبية أدنى منها لأغلب العناصر الالمعدنية الأخرى.

القطبية في الجزيئات

عندما تنساوي كهرسلبية ذرتين تشكلان رابطة مشتركة فإنهما تقسمان بالتساوي زوج الإلكترونات. ويقال إن الرابطة لاقطبية.

مثالها الهيدروجين (H_2) و Cl_2 (الكلور) والبروم (Br_2) جميعها جزيئات لاقطبية.

وعندما تنشكل رابطة مشتركة بين ذرتين تختلفان في

كهرسليتهما، تشد الذرة الأكثر كهرسلبية إليها زوج

الإلكترونات في الرابطة.

نتيجة ذلك:

• لا ينطبق مركز الشحن الموجبة على مركز الشحن السالبة.

• نقول إن التوزع الإلكتروني غير متناظر.

• الذرتان مشحونتان جزئياً

• يتبين لنا:

– أن الذرة الأقل كهرسلبية ذات شحنة جزئية δ^+ («دلتا موجبة»)

– أن الذرة الأكبر كهرسلبية ذات شحنة جزئية δ^- («دلتا سالبة»)

• نقول إن الرابطة قطبية (أو أن لها ثنائي قطب)

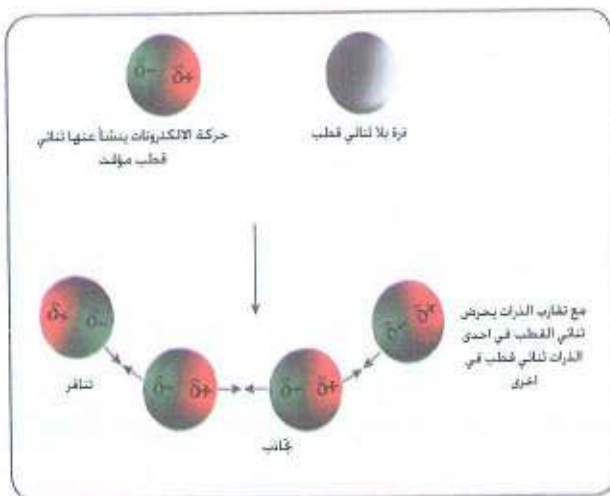
ومثل هذا الهجوم ليس ممكناً مع الإيثان لأن الرابطة C-H عملياً ليست قطبية، وهذا يفسر السبب في أن الألكانات، كالإيثان، ليست تفاعلية.

قوى فان درفالس

توجد الغازات النبيلة كالنيون والأرغون، على شكل ذرات معزولة. ومع أن بالإمكان إماعة الغازات النبيلة لكن في درجات حرارة شديدة الانخفاض. إذن هناك قوى جاذب جداً ضعيفة بين ذراتها. تبقى هذه القوى الذرات بعضها مع بعض في الحال السائلة.

أما البروم وهو جزئ لاقطبي، فهو سائل في درجة الحرارة العادية. وتبقى قوى التجاذب الضعيفة جزيئات البروم بعضها مع بعض في درجة حرارة الغرفة. تدعى قوى التجاذب الضعيفة جداً **قوى فان درفالس**. توجد قوى فان درفالس بين كل الذرات و الجزيئات، فكيف تنشأ؟

إن غمامات الشحنة الالكترونية في الجزيئة القطبية (أو الذرة) دائمة الحركة. يؤدي ذلك إلى وجود غمامة الشحنة في أحد أطراف الجزيئة أكثر من الطرف الآخر. مما يعني أن أحد طرفي الجزيئة له، لفترة وجيزة، شحنة سالبة أكبر من الطرف الآخر. وهكذا ينشأ ثنائي قطب مؤقت على الجزيئة. ويمكن لثنائي القطب هذا أن يحرض نشوء ثنائي قطب على الجزيئات المجاورة. وتنشأ نتيجة لذلك قوى جاذب بين الطرف δ^+ في ثنائي القطب في إحدى الجزيئات مع الطرف δ^- في ثنائي القطب في جزيئة مجاورة (الشكل 33.4). إن ثنائيات الأقطاب هذه هي مؤقتة دائماً لأن الغمامات الالكترونية دائمة الحركة. تدعى قوى فان درفالس أحياناً قوى ثنائي القطب المؤقت - ثنائي القطب المحرض.



الشكل 33.4 كيفية نشوء قوى فان درفالس

الحقيقة

يمكن تعيين توزيع الشحنة في الجزيئات والأيونات بتقنية تدعى مطيافيه أشعة X-، وهي تقوم على قذف الجزيئة بأشعة X- وقياس طاقة الالكترونات الصادرة. وقد توصل العلماء بهذه الطريقة إلى أن الكبريت في أيون السلفات له شحنة مقدارها $+1.12$ وحدة، وأن لكل من ذرات الأكسجين الأربع شحنة قدرها -0.78 وحدة.

اختبر معلوماتك

9 هل الجزيئات التالية قطبية أم لاقطبية؟ علل إجابتك.

(قيم الكهرسلبية $H=2.1, C=2.5, S=2.5, Br=2.8, Cl=3.0, F=4.0$)

a الكلور، Cl_2

b فلوريد الهيدروجين، HF

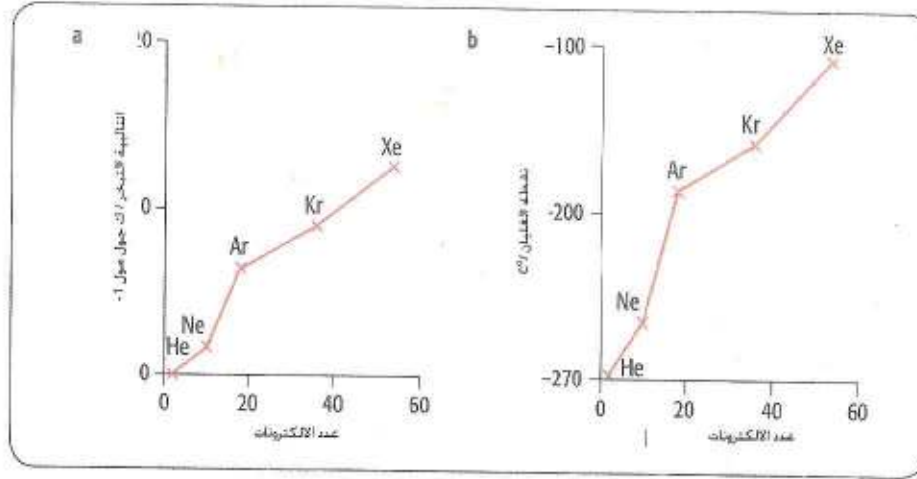
c جزيئة ثنائي كلوريد الكبريت ذات الشكل V، SCl_2

d الجزيئة الرباعية الوجوه، كلور الميثان CH_3Cl

e الجزيئة الرباعية الوجوه رباعي بروم الميثان CBr_4

القطبية والتفاعلية الكيميائية

تتأثر التفاعلية الكيميائية بقطبية الرابطة. مثلاً، النتروجين $N \equiv N$ وأول أكسيد الكربون $C \equiv O$ كلاهما يمتلك رابطة ثلاثية ويحتاج كل منهما إلى كمية طاقة متماثلة لكسرها. والنتروجين جزيئة لاقطبية ذو تفاعلية منخفضة. أما أول أكسيد الكربون فهو جزيئة قطبية الأمر الذي يفسر تفاعليته مع الأكسجين واستعماله عملياً مرجعاً. تبدأ كثير من التفاعلات الكيميائية بقيام عميل بمهاجمة أحد الطرفين المشحونين في جزيئة قطبية. مثلاً يتصف كلور الإيثان C_2H_5Cl بأنه أكثر تفاعلية مما لا يقاس من الإيثان C_2H_6 ، لأن كثيراً من المركبات، مثلاً أيونات OH^- ، تستطيع مهاجمة ذرة الكربون ذات الشحنة دلتا موجب في الرابطة C-Cl القطبية.

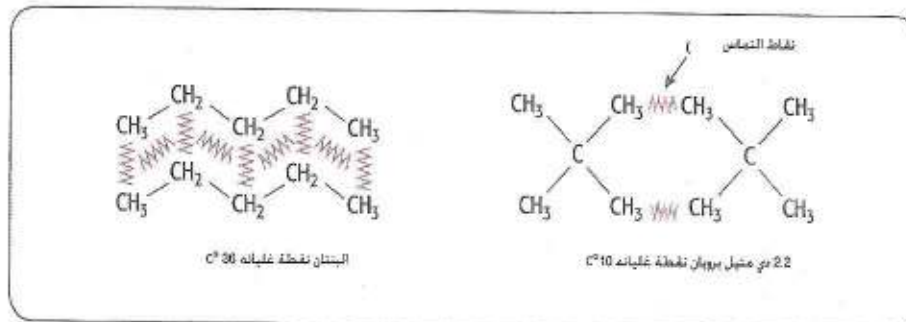


الشكل 34.4 a تغيرات انتالبية التبخير و b نقاط الغليان في الغازات النبيلة مرسومين بدلالة عدد الإلكترونات الموجودة.

ويرد هذا إلى أن قوى فان درفالس بين الذرات تزداد بزيادة إعداد الإلكترونات. لذلك تلزم طاقة أكبر لتغيير السائل إلى بخار وبالتالي تكون نقطة الغليان أعلى. أما تأثير ازدياد عدد نقاط التماس فيمكن رؤيته بمقارنة نقطتي غليان البنتنان (نقطة غليانه 36 م°) مع 2,2 دي مثيل بروبان (نقط غليانه 10 م°) (الشكل 35.4). فمع أن لكلا الجزئيتين العدد نفسه من الإلكترونات، إلا أن جزئيات البنتنان يمكنها الاصطفاف الواحدة بجانب الأخرى فيكون هناك عدد كبير من نقاط التماس، وتزداد قوى فان درفالس وتزداد معها نقطة الغليان. أما جزئيات 2,2 دي مثيل بروبان فهي أكثر تراصاً، و ينقص بالتالي السطح المتاح للتماس بين الجزئيات المتجاورة. وتكون قوى فان درفالس أصغر بعض الشيء. ومنه تكون نقاط الغليان أدنى.

تزداد قوى فان درفالس مع:

- ازدياد عدد الإلكترونات (والبروتونات) في الجزيئة.
 - ازدياد عدد نقاط التماس بين الجزيئات - نقاط التماس هي المواضع التي تلمس فيها تماماً الجزيئات بعضها بعضاً بأكبر قدر ممكن.
- يمكن بالاعتماد على الاختلافات في مقدار قوى فان درفالس تفسير منحى تغيرات انتالبية التبخير و نقاط الغليان في الغازات النبيلة. يعرض الشكل 34.4 كيف تتغير هاتان الكميتان بتغير الإلكترونات الموجودة. (تغير انتالبية التبخير هي ما يلزم من الطاقة لتحويل مول من سائل إلى مول من الغاز). يمكن ملاحظة أن كلاً من تغير انتالبية التبخير و نقاط الغليان في الغازات النبيلة يزداد بازدياد عدد الإلكترونات. الشكل 35.4 فرق نقطة غليان البنتنان عنها في 2,2 دي مثيل بروبان يمكن تفسيره بدلالة شدة قوى فان درفالس.



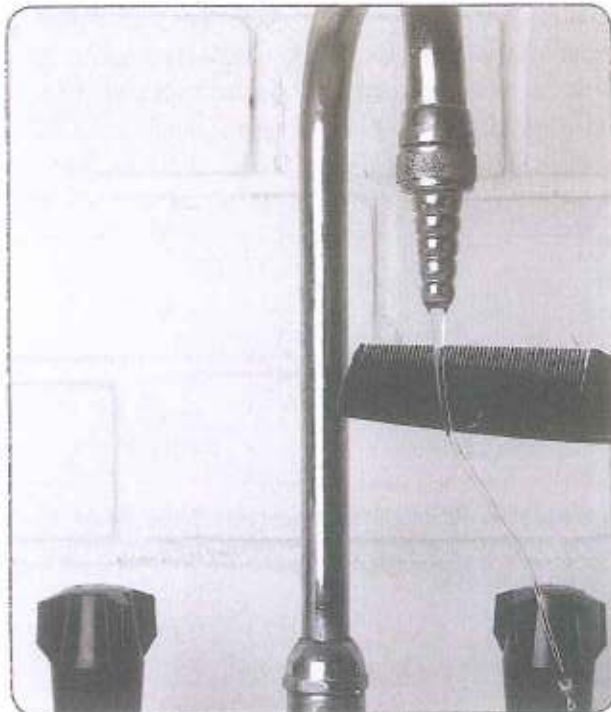
الشكل 35.4 فرق نقطة غليان البنتنان عنها في 2,2 - دي مثيل بروبان. يمكن تفسيره بدلالة شدة قوى فان درفالس.

ب) يضم الجدول التالي قائمة بصيغ بعض الألكانات ونقاط غليانها. اشرح المنحى في نقاط الغليان هذه.

نقطة الغليان / °C	الصيغة البنائية	الألكان
الميثان	CH ₄	- 164
الايثان	CH ₃ CH ₃	- 88
البروبان	CH ₃ CH ₂ CH ₃	- 42
البيوتان	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0

قوى ثنائي القطب الدائم - ثنائي القطب

يكون ثنائي القطب في بعض الجزيئات دائماً. و يسمى هذا النوع من الجزيئات: جزيئات قطبية. سيجذب تيار دقيق من الجزيئات القطبية نحو ساق بلاستيكية أو مشط مشحونتين كهربائياً (يمكن شحن الساق بذلكها بقطعة قماش صوفي). يعرض الشكل 37.4 نتيجة هذه التجربة.

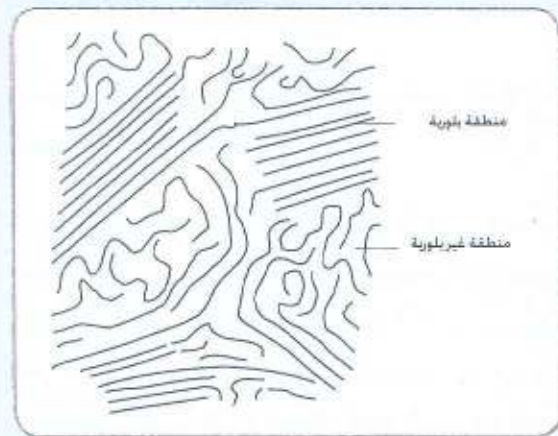


الشكل 37.4 انحراف الماء بتأثير مشط من النايلون مشحون كهربائياً.

إن قوى فان درفالس بين الذرات الفردية منخفضة جداً، إلا أن إجمالي قوى فان درفالس بين الجزيئات اللاقطبية الزائدة الطول، مثلاً جزيئات البولي (ايتن) تكون أكبر كثيراً (انظر الصفحة 229). مما يجعل هذه المادة صلبة في درجة الحرارة العادية.

الحقيقة

ثمة نوعان من البولي ايتن: البولي ايتن المنخفض الكثافة، LDPE والبولي ايتن العالي الكثافة HDPE. يمتلك كل منهما مناطق بلورية وأخرى غير بلورية (الشكل 36.4).



الشكل 36.4 مناطق بلورية و غير بلورية في البولي ايتن

يمتلك HDPE مناطق بلورية أكثر حيث الجزيئات أكثر تقارباً منها في LDPE وقوى فاندرفالس الكلية أكبر في HDPE لذا فهو الأقوى بين الاثنين.

اختبر معلوماتك

10. a نقاط غليان الهالوجينات هي:

الفلور - 188

الكلور - 35

البروم + 59

اليود + 184

i صف منحى تغير نقاط الغليان هذه نزولاً في المجموعة VII.

ii اشرح هذا المنحى.

اختبر معلوماتك

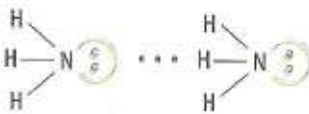
11 يمتلك كل من البروم Br_2 وكلور اليود ICI العدد نفسه من الإلكترونات. لكن نقطة غليان أحادي كلوريد اليود تزيد نحو 40 على تلك للبروم. اشرح هذا الفرق.

الرابط الهيدروجينية

الربط الهيدروجيني هو الأقوى بين أنواع القوى بين الجزيئية. يلزم لحدوث الرابطة الهيدروجينية بين جزيئين ما يلي:

- وجود جزيئة حوي ذرة هيدروجين ترتبط تشاركياً بـ F أو O أو N (الذرات الثلاثة الأكبر سلبية)

- جزيئة ثانية تمتلك ذرة F أو O أو N ذات زوج الكتروني وحيد متوفر. عندما ترتبط ذرة هيدروجين تشاركياً بذرة شديدة الكهروسلبية تكون الرابطة مستقطبة بقوة. والشحنة δ^+ على ذرة الهيدروجين تكفي لتكوين رابطة مع زوج الإلكترونات الوحيد على ذرة F أو ذرة O أو ذرة N في الجزيئة المجاورة (الشكل 40.4). تساوي قوة التجاذب هنا نحو عشر قوة رابطة مشتركة عادية. وفي حال قوة رابطة أعظمية تكون الزاوية بين الرابطة المشتركة بذرة الهيدروجين و رابطة الهيدروجين عادة 180° .



الشكل 40.4 الرابطة الهيدروجينية بين جزيئي أمونيا. مثلت الرابطة الهيدروجينية بخط من النقاط.

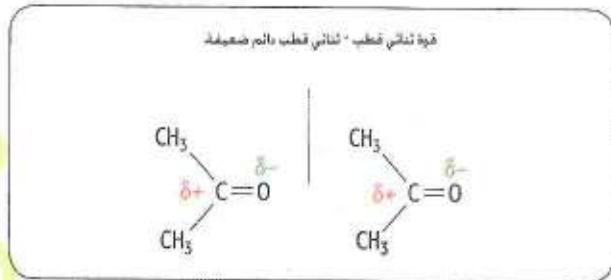
يعتمد وسطي عدد الروابط الهيدروجينية التي تتشكل في الجزيئة على:

- عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بـ F أو O أو N في الجزيئة
- عدد الأزواج الوحيدة الموجودة على F أو O أو N.

يمتلك الماء في جزيئته ذرتي هيدروجين و زوجي الكترونات وحيدتين (الشكل 4.41). لذلك فالرابطة الهيدروجينية واسعة الانتشار بين جزيئات الماء، وسطيًا يوجد رابطتنا هيدروجين لكل جزيئة.

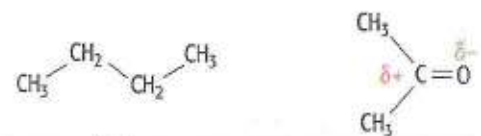
تنجذب الجزيئات إلى الساق المشحونة سواء أكانت مشحونة سلبياً أم إيجابياً. وذلك لأن للجزيئات طرفين مشحونين سلبياً و إيجابياً.

تدعى القوة بين جزيئتين لهما ثنائي قطب دائم: **قوى ثنائي القطب الدائم - ثنائي القطب** تسبب قوة التجاذب بين الشحنة δ^+ على إحدى الجزيئات و الشحنة δ^- على جزيئة أخرى قوى تجاذب ضعيفة بين الجزيئات (الشكل 38.4).



الشكل 38.4 قوى ثنائي قطب - ثنائي قطب في البروبانول.

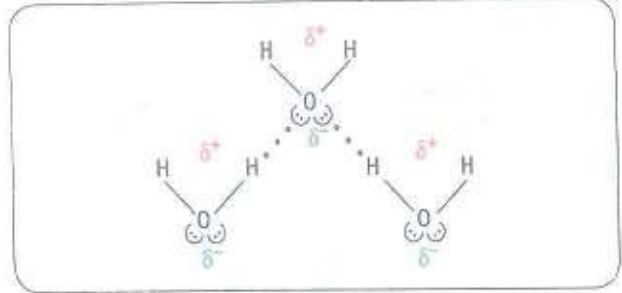
أما من أجل الجزيئات الصغيرة ذات العدد نفسه من الإلكترونات، فقوى ثنائي القطب الدائم - ثنائي القطب عادة أشد من قوى فان درفالس. مثلاً: يمتلك البروبانول (CH_3COCH_3 , $M_r = 58$) نقطة غليان أعلى من البوتان ($CH_3CH_2CH_2CH_3$, $M_r = 58$) (الشكل 4.39). يعني هذا أن الطاقة اللازمة لكسر القوى بين الجزيئية بين جزيئات البروبانول أكبر منها بين جزيئات البوتان.



الشكل 39.4 يمكن تفسير الفرق بين نقطتي غليان كل من البروبانول و البوتان بالفرق في نوع القوة بين الجزيئية في المركبين.

إن قوى ثنائي القطب الدائم - ثنائي القطب بين جزيئات البروبانول هي من الشدة بحيث تجعل من البروبانول سائلاً في درجة الحرارة العادية. أما بين جزيئات البوتان فلا وجود إلا لقوى فان درفالس الضعيفة التي تجعل من البوتان غازاً في درجة الحرارة العادية.

يعزى صعود نقطة الغليان من HCl إلى HI إلى ازدياد عدد الإلكترونات في ذرات الهالوجين نزولاً في المجموعة. يؤدي هذا إلى زيادة قوى فان درفالس مع ازدياد حجم الذرة. وإذا اقتصررت القوة بين جزيئات فلوريد الهيدروجين على قوى فان درفالس كان المتوقع أن تكون نقطة غليانه قريبة من -90، لكنه يغلي في 20. ويرجع السبب إلى أن القوى بين الجزيئية من نوع الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات HF هي أقوى.



الشكل 41.4 يمكن للماء أن يشكل وسطياً رابطتي هيدروجين لكل جزيء.

أما الأمونيا فهو أقل في روابطه الهيدروجينية من الماء (انظر 40.4)، يشكل جزيء الأمونيا الواحد وسطياً رابطة هيدروجين واحدة. ومع أن جزيء الأمونيا ثلاث ذرات هيدروجين غير أنه لا يحوي إلا زوجاً واحداً من الإلكترونات الوحيدة الذي يمكنه تشكيل رابطة هيدروجينية.

اختبر معلوماتك

13. يضم الجدول التالي نقاط غليان بعض هيدريدات المجموعة V.

الهيدريد	نقط الغليان / °C
NH ₃ الأمونيا	-33
PH ₃ الفسفين	-88
AsH ₃ الأرسين	-55
SbH ₃ الستيبين	-17

- فسر منحى نقاط الغليان من الفسففين إلى الستيبين.
- فسر لماذا لا تتبع نقطة غليان الأمونيا هذا المنحى.

خواص الماء العجيبة

1- تغير انتالبية التبخر ونقطة الغليان

للماء تغير انتالبية تبخر ونقطة غليان أعلى كثيراً من المتوقع. يعزى ذلك إلى الرابطة الهيدروجينية الواسعة الانتشار فيه. بين الشكل 43.4 تغير انتالبية التبخر للماء ولهيدريدات المجموعة VI الأخرى.

إن صعود قيمة تغير انتالبية التبخر من H₂S إلى H₂Te مرده ازدياد عدد الإلكترونات في ذرات المجموعة VI نزولاً. يؤدي هذا إلى زيادة قوى فان درفالس مع زيادة حجم الجزيئات. وإذا لم يكن للماء سوى قوى فان درفالس بين جزيئاته لكان المتوقع أن يكون تغير انتالبيته نحو 17 كيلو جول مول⁻¹. غير أن تغير انتالبية التبخر للماء أعلى كثيراً. كما أن نقطة غليان الماء هي أعلى مما يتوقع من منحى نقاط غليان هيدريدات المجموعة VI الأخرى.

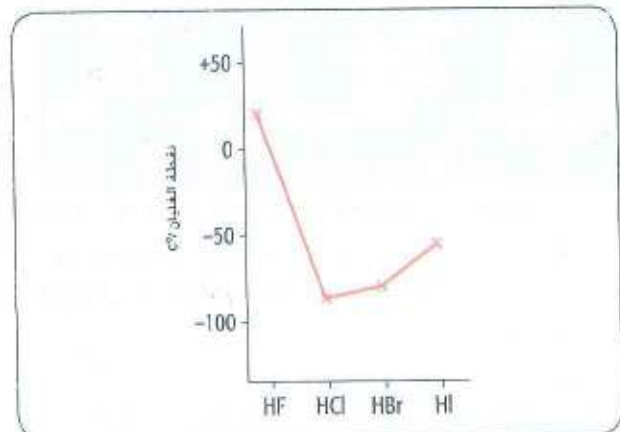
اختبر معلوماتك

12. ارسم مخططات بين فيها الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات التالية:

- a. الإيثانول C₂H₅OH
- b. الأمونيا والماء
- c. جزيئان من فلوريد الهيدروجين

كيف تؤثر الرابطة الهيدروجينية في نقطة الغليان؟

لبعض المركبات نقاط غليان أعلى من المتوقع. ويمكن إرجاع ذلك إلى الرابطة الهيدروجينية. يبين الشكل 42.4 بياني نقاط غليان هاليدات الهيدروجين HF و HCl و HBr و HI. مرسومة بدلالة موضع الهالوجين في الجدول الدوري.



الشكل 42.4 نقاط غليان هاليدات الهيدروجين.

اختبر معلوماتك

14 اشرح الفروق التالية بدلالة نوع الرابطة الموجودة.

a لأكسيد الألمنيوم نقطة انصهار 2980 م° لكن نقطة تبخر كلوريد الألمنيوم تساوي 178 م°.

b ينقل كلوريد المغنيزيوم الكهرباء منصهراً ولا ينقلها صلباً

c ينقل الحديد الكهرباء صلباً لكن المركب الصلب من كلوريد الحديد (II) لا ينقلها.

d يذوب كبريتات الصوديوم في الماء أما الكبريت فلا.

e يذوب البروبانول $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ في الماء أما البروبان $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ فلا.

f ينقل محلول كلوريد الهيدروجين في الماء الكهرباء.

ملخص

- ☐ تتكون الأيونات عندما تترشح الذرات أو تخسر إلكترونات.
- ☐ يتضمن الرابطة الأيوني (التكافؤ الإلكتروني) قوى تجاذب بين الأيونات المشحونة إيجابياً وسلبياً.
- ☐ تتشكل الرابطة المشتركة عندما تتشارك ذرتان في زوج من الإلكترونات.
- ☐ يصبح للذرة أو الأيون بعد أن تشكل رابطة مشتركة أو أيونية طبقة إلكترونية خارجية ممتلئة. يمكن لبعض المركبات المشتركة أن تكون فقيرة بالإلكترونات أو لها «ثمانية موسعة».
- ☐ يمكن رسم مخطط نقطة - و- تصالب لتبين ترتيب الإلكترونات في المركبات الأيونية والمشاركة.
- ☐ في الرابطة المانحة المشتركة تقدم إحدى الذرات كلا الإلكترونين لدى تشكيل الرابطة المشتركة.
- ☐ يمكن التكهّن بشكل الجزيئات وزوايا الروابط فيها باعتماد فكرة أن تنافر الزوج الإلكتروني الوحيد مع الأزواج الإلكترونية الوحيدة الأخرى أكثر منه مع أزواج الإلكترونات الرابطة. وأن تنافر زوج الإلكترونات الرابطة مع زوج الإلكترونات الرابطة هو الأصغر.
- ☐ تتشكل الرابطة (سيغما) بتداخل أمامي بين المدارات الذرية. بينما تتشكل الرابطة (باي) بالتداخل الجانبي بين المدارات الذرية من النمط P.
- ☐ ثلاثة أنواع من القوى بين الجزيئية الضعيفة نسبياً هي الرابطة الهيدروجينية، وقوى ثنائي القطب الدائم - ثنائي القطب وقوى فان ديرفالس.
- ☐ يمكن استخدام فروق الكهرسلبية للتنبؤ بنوع القوى بين الجزيئية الضعيفة.
- ☐ تحدث الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات ذات ذرة هيدروجين مرتبطة تشاركياً بذرة عنصر شديد الكهرسلبية (الفلور أو الأكسجين أو النيتروجين).
- ☐ يمكن تفسير تفاعلية الرابطة المشتركة بدلالة طاقة الرابطة وطولها وقطبيتها.
- ☐ تقوم القوى بين الجزيئية إما على ثنائي القطب الدائم، كما في CHCl_3 ، أو ثنائي القطب المؤقت المحرض (قوى فان ديرفالس) كما في Br_2 .
- ☐ يمكن تفسير الرابطة المعدنية بدلالة شبكية الأيونات الموجبة المحاطة بالإلكترونات القابلة للحركة.
- ☐ يمكن التكهّن بالخواص الفيزيائية للمواد من نوع الرابطة الموجود فيها.
- ☐ للسواذ ذات الرابطة الأيونية درجات انصهار ونقاط غليان عاليتان. بينما للجزيئات البسيطة ذات الرابطة المشتركة، نقاط انصهار متدنية.
- ☐ يؤثر وجود الرابطة الهيدروجينية في جزيئة في كل من نقطة غليانها ونقطة انصهارها.

أسئلة نهاية الفصل:

1. يبين الجدول التالي العدد الذري ونقاط الغليان لبعض الغازات النبيلة:

الغاز	الهيليوم	النيون	الأرجون	الكريبتون	الزينون
العدد الذري	2	10	18	36	54
نقطة الغليان / م°	-253	-246	-186	-152	-107

أ. استخدم الأفكار بشأن القوى بين الذرات لشرح منحى نقطة الغليان في الجدول.
ب. يشكل غاز الزينون عدداً من المركبات ذات الرابطة المشتركة مع الفلور.

أ. ماذا تفهم من الحد رابطة مشتركة؟

ii. ارسم مخطط نقطة - و- تصالب لرباعي فلوريد الزينون، XeF_4 .

iii. اقترح شكل جزيئة XeF_4 . اشرح لماذا اخترت هذا الشكل.

ج. فيما يلي بنية ثلاثي أكسيد الزينون:



أ. اشرح بالعودة إلى الأزواج الالكترونية. لماذا يمتلك ثلاثي أكسيد الزينون هذه البنية.

ii. ارسم بنية ثلاثي أكسيد الزينون وبين عليها الشحنة الجزئية على الذرات واتجاه ثنائي القطب في الجزيء.

2. كلا المركبين، كلوريد الألمنيوم AlCl_3 والأمونيا NH_3 ، جزيئة مشتركة.

أ. ارسم مخطط جزيئة الأمونيا تبين فيه شكلها. والأزواج الالكترونية الوحيدة.

ii. اذكر زاوية الرابطة $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ في جزيئة الأمونيا.

ب. اشرح لماذا جزيئة الأمونيا قطبية.

ج. يمكن لجزيئة الأمونيا وجزيئة كلوريد الألمنيوم أن يترابطا معاً بتكوين رابطة تساندية.

أ. اشرح كيف تتشكل الرابطة التساندية.

ii. ارسم مخطط نقطة - و- تصالب يظهر فيه الربط في المركب المكون من الأمونيا وكلوريد الألمنيوم، H_3NAlCl_3 .

(استخدم • لالكترون النروجين، و° لالكترون الألمنيوم و x لالكترون كل من الهيدروجين والكلور)

د. تتحد جزيئات كلوريد الألمنيوم، مثنائياً، مشكلة مركباً صيغته Al_2Cl_6 .

ارسم صيغة توضيحية (تظهر كل الذرات والروابط) لتبين الربط في جزيئة Al_2Cl_6 . مثل روابط المنح المشتركة بأسهم.

3. يمكن استخدام قيم الكهرسلبية للتكهن بقطبية الرابطة.

أ. اشرح الحد كهرسلبية.

ب. فيما يلي قيم الكهرسلبية لبعض الذرات :

$I=2.5, Cl=3.0, F=4.0, C=2.5, H=2.1$

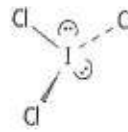
استخدم هذه القيم في التنبؤ عن قطبية الروابط التالية بأن تعيد الرسم بعد إضافة δ^+ و δ^- فوق كل ذرة فيها.

i. H-I

ii. F-I

iii. C-Cl

ج. فيما يلي بنية ثلاثي كلوريد اليود، ICl_3 :



i. صف شكل هذه الجزيئة.

ii. اشرح لماذا كان لجزيئة ICl_3 هذا الشكل؟

iii. اقترح قيمة لزاوية الرابطة $Cl-I-Cl$

د. يبين الجدول التالي نقاط غليان هاليدات الهيدروجين:

هاليد الهيدروجين	HF	HCl	HBr	HI
نقطة الغليان/°م	+20	-85	-67	-35

i. اشرح المنحى في نقاط الغليان من HCl إلى HI.

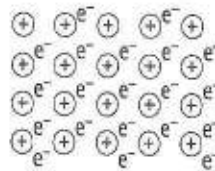
ii. اشرح لماذا نقطة غليان HF أعلى كثيراً من نقطة غليان HCl؟

ه. رباعي كلور الميثان جزيئة لا قطبية.

i. ارسم مخططاً يبين شكل هذه الجزيئة.

ii. اشرح سبب لا قطبية هذه الجزيئة Cl_4 .

4. يبين المخطط أدناه قسماً من بنية معدنية عملاقة



أ. استخدم هذا المخطط في شرح السمات الرئيسية في الربط المعدني.

ب. اشرح لماذا للمعادن ناقلة جيدة للكهرباء.

ج. فسر لماذا للمعادن عموماً نقاط انصهار عالية.

د. فسر لماذا معدن البوتاسيوم ناقل للكهرباء أفضل من الليثيوم.

5. الميثان غاز في درجة حرارة الغرفة.

أ. اشرح لماذا الميثان غاز في درجة الحرارة العادية.

ب. ارسم مخططاً يوضح شكل جزيئة الميثان. عين عليه قيمة زاوية الرابطة.



ج. يحوي الطيب (العطر) عادة جزيئات ذات بنية بسيطة. قسر لماذا؟

د. لدى تقريب ساق مشحونة سلبياً من تيار من البروبانول CH_3COCH_2 ، ينجذب تيار البروبانول إلى الساق.

ارسم بنية توضيحية لجزيئة البروبانول. وفسر به سبب الجذاب تيار البروبانول نحو الساق.

6. يود الصوديوم و أكسيد المغنيزيوم كلاهما مركب أيوني. أما اليود و الأكسجين فكلاهما جزيئة مشتركة الربط.

أ. ارسم مخطط نقطة - و - تصالب لكل من :

i. أكسيد المغنيزيوم

ii. الأكسجين

ب. كيف يختلف يوديد الصوديوم عن اليود في الذوبانية في الماء ؟ اشرح اجابتك .

ج. اشرح لماذا ينقل مصهور يوديد الصوديوم الكهرباء بينما مصهور اليود لا يفعل ذلك ؟

د. تبلغ نقطة غليان يوديد الصوديوم 1304 م°، وتبلغ نقطة غليان اليود 184 م° فسر هذا القارق.

7. سلفيد الهيدروجين H_2S مركب مشترك الربط .

أ. ارسم مخطط نقطة - و - تصالب لمركب سلفيد الهيدروجين .

ب. ارسم مخططاً لجزيئة سلفيد الهيدروجين مبيناً شكلها . عين على المخطط :



ج. أ. قيمة الزوايا

iii. الشحنة الجزئية + δ و - δ على كل ذرة .

د. مثل بسهم اتجاه ثنائي القطب في الجزيئة ككل .

ii. الأكسجين O ، والكبريت S ، والسيلينيوم Se . تنتمي إلى المجموعة نفسها في الجدول الدوري .

أ. اشرح لماذا نقطة غليان سلفيد الهيدروجين H_2S أعلى منها لسلفيد الهيدروجين H_2Se .

ii. اشرح لماذا نقطة غليان الماء أعلى كثيراً منها لسلفيد الهيدروجين .

8. يبين الجدول التالي أنواع الربط في عدد من العناصر و المركبات .

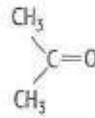
العنصر أو المركب	نوع الربط
Fe, Na	معيني
NaCl, MgCl_2	أيوني
CO_2 , Br_2	مشارك ضمن الجزيئة

أ. ارسم مخططاً مع التسميات يبين الربط المعدني.

ب. اشرح لماذا نقطة انصهار كلوريد المغنيزيوم عالية بينما نقطة انصهار البروم منخفضة.

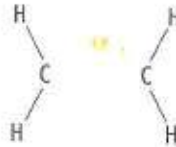
- ج. اشرح لماذا ينقل الصوديوم الصلب الكهرباء بينما كلوريد الصوديوم الصلب لا ينقل .
 د. ارسم مخطط نقطة -و- تصالب لثنائي أكسيد الكربون .
 أ. صف شكل جزيئة ثنائي أكسيد الكربون .
 أ. اشرح لماذا كان لجزيئة ثنائي أكسيد الكربون هذا الشكل .
 هـ. البروم سائل في درجة حرارة الغرفة . تماسك جزيئات البروم بقوة فان درفالس ضعيفة .
 اشرح منشأ قوى فان درفالس .

9. يقلب انتشار الروابط الهيدروجينية في الماء ، مما يكسبه خصائص غريبة (شاذة) .
 أ. اشرح لماذا يكون الجليد أقل كثافة من الماء السائل .
 ب. اذكر خاصيتين شاذتين أخريين للماء السائل .
 ج. للبروبانول البنية التالية :



يكون البروبانول رابطة هيدروجينية مع الماء عندما يذوب فيه .

- أ. ما هي السمات اللازمة لكل من جزيء الماء و البروبانول حتى يشكلان رابطة هيدروجينية ؟
 أ. ارسم مخططاً لجزيئي الماء و البروبانول عندما يشكلان رابطة هيدروجينية .
 د. للبروبانول رابطة مزدوجة، إحداهما رابطة (رابطة سبغما) و الثانية رابطة (رابطة باي) .
 أ. اشرح الفرق بين الرابطين σ و π بدلالة طريقة تشكيلهما .
 أ. ارسم المخطط أدناه ثم أكمله مع التسمية ليظهر فيه شكل الغمامات الالكترونية في كل من الرابطين و بين ذرتي الكربون في الايتن .



5 حالات المادة

الخصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على :

□ ذكر الفرضيات الأساسية للنظرية الحركية المطبقة في حال الغاز المثالي.

□ شرح كيفي بدلالة القوى بين الجزيئات وحجم الجزيئات

– الشروط اللازمة لاقتراب الغاز من السلوك المثالي

– تحديد المثالية تحت ضغوط عالية جداً ودرجات حرارة منخفضة جداً

□ ذكر واستعمال معادلة الغازات العامة $PV=nRT$ في الحسابات بما في ذلك تعيين الكتلة المولية M .

□ استعمال النموذج الحركي للجزيئات لتوصيف الحالة السائلة والانصهار والتبخر وضغط البخار

□ توصيف ، بعبارة بسيطة ، البنية الشبيكة للبلورات الصلبة و هي :

– الأيونية ، كما في حال كلوريد الصوديوم وأكسيد المغنيزيوم .

– الجزيئية البسيطة ، كما في حال اليود

– الجزيئية العملاقة ، كما في حال الغرافيت والألماس وأكسيد السيليكون (IV)

– ذات الروابط الهيدروجينية ، كما في الجليد
– المعدنية ، كما في النحاس (مفهوم الخلية الوحدة غير مطلوب)

□ شرح المثانة و درجة الانصهار العالية والخواص العازلة للسيراميك بدلالة بنيته الجزيئية العملاقة

□ الربط بين استعمالات السيراميك الذي أساسه أكسيد المغنيزيوم وأكسيد الألمنيوم وأكسيد السليكون (IV) وبين خصائصه. مثلاً استعمالاته كما في تبطير الأفران و العوازل الكهربائية والزجاج و الأنية الخزفية.

□ وصف و تفسير استعمال المعادن : الألمنيوم (بما في ذلك سبائكها) ، و النحاس (بما في ذلك خليطة سبيكة النحاس الأصفر الصفير Brass) بدلالة خصائصها الفيزيائية .

□ تفهم أن مصادر المواد إلى انتهاء ، وأهمية عمليات إعادة التدوير.

□ اقتراح نوع البنية و الرابطة في مادة اعتماداً على المعلومات الفيزيائية الواردة .

ليس للغازات شكل محدد أو حجم محدد ، إن جزيئات الغاز :

• شديدة التباعد بعضها عن بعض بما يسمح بإخضاعها للضغط

• مترتبة عشوائياً

• يمكن أن تنتقل بحرية من مكان لآخر في كل الاتجاهات .

• تأخذ السوائل شكل الوعاء الموجودة فيه.

• الجسيمات السائلة :

• متقاربة مع بعضها البعض، لذلك يكون للسوائل حجم ثابت

ويمكن فقط أن تضغط بشكل طفيف .

1.5 حالات المادة

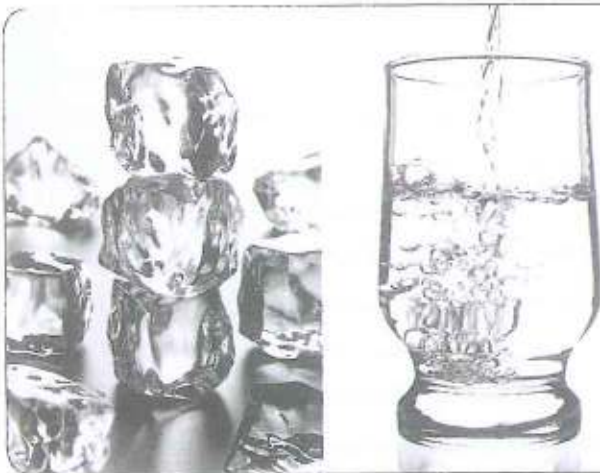
اطلعنا في الفصل السابق على أنواع الروابط التي تجمع الجسيمات

في المواد الصلبة و السائلة مع بعضها البعض. والتي تجعل جُويل

الغازات إلى الحالة السائلة ممكناً. في هذا الفصل سندرس كيف

يمكن لتقارب الجزيئات و حركتها أن يؤثر في خصائص حالات المادة

الثلاث (الشكل 1.5)



الشكل 1.5 الحالات الثلاث للماء هي الجليد والماء والبخار. البخار الذي نشاهده من إبريق هو قطرات متكاثفة من الماء. بخار الماء الحقيقي هو في المنطقة بين التكاثفات وفوهة الإبريق. لا يمكننا رؤيتها لأنها عديمة اللون.

هذه المواصفات مع أنها قد تكون قريبة جداً منها. و الغازات التي نصادفها تدعى **الغازات الحقيقية**.
إن الغازات النبيلة ذات الذرات الصغيرة مثل الهليوم و النيون تقترب من سلوك الغاز المثالي لأن القوى بين الجزيئية صغيرة جداً.

اختبر معلوماتك

2- اشرح لماذا تكون القوى بين الجزيئية في عينة من الهليوم و النيون صغيرة جداً

الحقيقة

بعض أنواع الفاكهة في ماليزيا و أندونيسيا لها رائحة قوية لدرجة أن بعض الفنادق لا تسمح بوجودها في فناء الفندق. لو لم تكن جزيئاتها بحركة مستمرة في الهواء لما وصلت الرائحة إلى أنوفنا.

الغازات المثالية (الكاملة)

يعتمد الحجم الذي يشغله غاز ما على :

• ضغطه . يقاس الضغط بالباسكال . Pa

• درجة حرارته . تقاس درجة حرارة الغاز بالكلفن K

درجة الحرارة كلفن تساوي الدرجة السليزية °C (المئوية) + 273 مثلاً

الدرجة السليزية 100 هي $273 + 100 = 373$ K

اختبر معلوماتك

3- احوّل الدرجات التالية إلى كلفن

245°C

-45°C

b- كم باسكال موجود في 15 kPa ؟

الحقيقة

دعي سلم درجة الحرارة كلفن تكريماً للورد كلفن. اقترح كلفن أنه عند الدرجة نحو 273 - سليزية تتوقف جسيمات الغاز عن الحركة ويصبح حجم الغاز مساوياً للصفر. اسم كلفن الأصلي كان ويليام تومسون. عندما أصبح لورداً اختار الاسم كلفن وهو اسم النهر خارج مخبره في غلاسكو اسكوتلندا.

• مرتبة عشوائياً

• لها حركات محددة من مكان لآخر في كل الاتجاهات .

المواد الصلبة لها شكل وحجم محددين. الجسيمات الصلبة :

• مكوناتها في تماس بعضها مع بعض لذلك لا يمكن ضغطها

• لها على الأغلب ترتيب منتظم

• لا يمكن لمكوناتها أن تتبادل أماكنها - يمكنها فقط أن تهتز.

اختبر معلوماتك

1- صف التغيرات التي تحدث في تفارب و حركة الجسيمات عندما :

يتحول الجسم الصلب إلى سائل

يتحول السائل إلى غاز

تعتمد حال المادة . في درجة حرارة الغرفة وضغطها . على بنيتها وعلى الرابطة بين مكوناتها. تصادف خمسة أصناف من البنية في العناصر و المركبات وهي :

• ذرية بسيطة مثل غاز الأرجون

• جزيئية بسيطة مثل غاز ثنائي أكسيد الكربون

• أيونية عملاقة مثل كلوريد الصوديوم

• معدنية عملاقة مثل الحديد

• جزيئية عملاقة مثل ثنائي أكسيد السيليكون (IV)

البنية الذرية البسيطة الموجودة في الغازات النبيلة. لها عموماً

صفات فيزيائية مشابهة للغازات الجزيئية البسيطة .

2.5 الحال الغازية

النظرية الحركية للغازات

الفكرة التي تنص على أن الغازات هي في حركة دائمة تدعى

النظرية الحركية للغازات. تقوم هذه النظرية على بعض الفرضيات:

• جزيئات الغاز سريعة وعشوائية الحركة.

• المسافة بين جزيئات الغاز أكبر بكثير من قطر الجزيئات ولذا فإن

حجم الجزيئات مهمل

• لا توجد قوى تجاذب أو تنافر بين جزيئات الغاز

• الاصطدامات بين جزيئات الغاز هي اصطدامات مرنة - هذا يعني

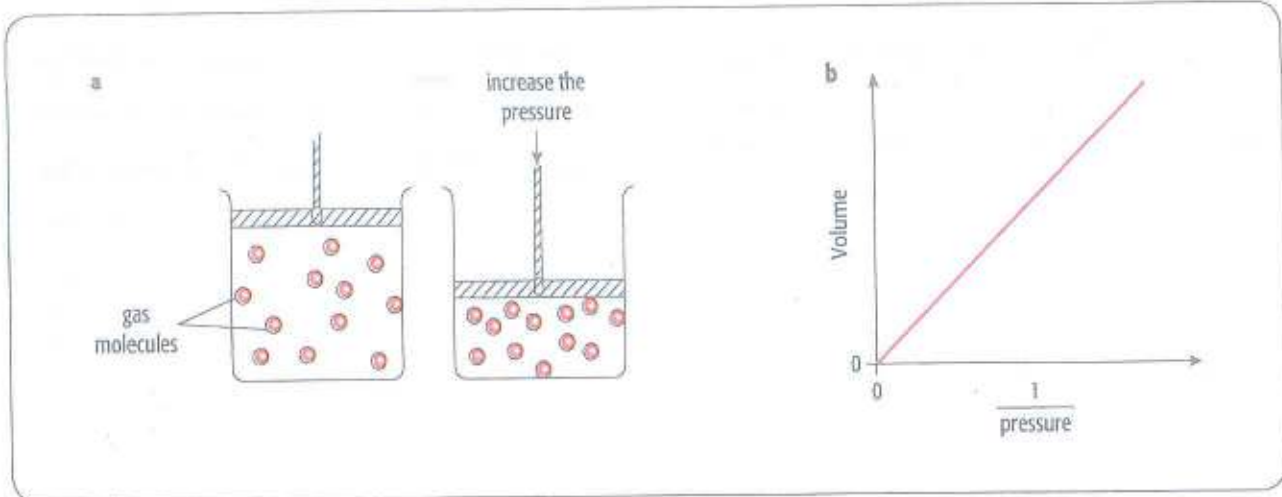
أن الاصطدامات لا تؤدي إلى فقد الطاقة الحركية بالتصادم (الطاقة

الحركية هي الطاقة المترابطة مع الجسيمات المنحركة)

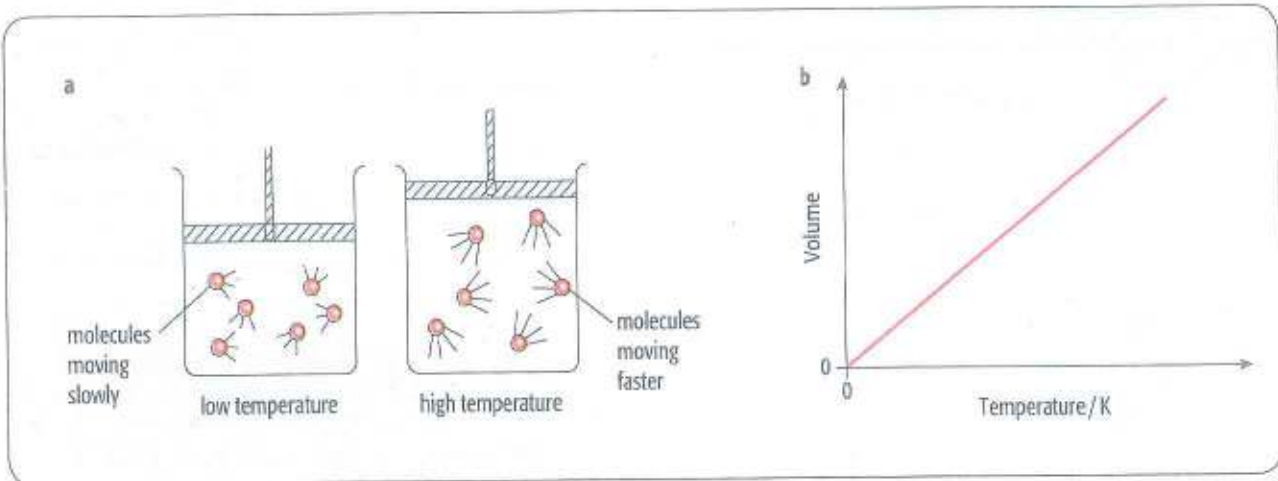
• تتعلق درجة حرارة الغاز بمعدل الطاقة الحركية للجزيئات .

من الناحية النظرية يدعى الغاز الذي يتوافق مع هذه الموصفات

بالغاز المثالي . في الواقع أن الغازات التي نصادفها لا تتوافق تماماً مع



الشكل 2.5 - a عندما ينقص حجم الغاز يزداد ضغطه وذلك لتزايد تواتر جزيئات الغاز التي تصدم جدار الوعاء . b - في حالة غاز مثالي يبين الخط البياني بين حجم الغاز ومقلوب الضغط علاقة تناسب



الشكل 3.5 - a عندما تزداد درجة الحرارة يزداد حجم الغاز. فالجزيئات تصدم الجدران بقوة متزايدة. b - في حال غاز مثالي يكون حجم الغاز متناسباً مع درجة الحرارة بالكلفن .

يكون متناسباً مع درجة حرارته بالكلفن (الشكل 3.5 b)
بتغير حجم الغاز المثالي بشكل متناسب تماماً مع درجة حرارته
وكذلك مع مقلوب ضغطه.

اختبر معلوماتك

4- بعض التفاعلات الكيميائية المتضمنة غازات تنجز في أنابيب زجاجية مغلقة لا تنصهر في درجات حرارة عالية. إن جدران الأنابيب تكون رقيقة وسهلة الانكسار استعمل النظرية الحركية للغازات لتفسر لماذا يجب أن لا تسخن الأنابيب إلى درجات حرارة عالية.

تبدى الغازات الموجودة في وعاء ضغطاً لأن جزيئات الغاز تصدم جدران الوعاء باستمرار. فإذا انقصنا حجم الغاز (في درجة حرارة ثابتة) فإن جزيئات الغاز ترصّ مقتربة من بعضها البعض ويزداد صدمها جدران الوعاء تكراراً. ولذلك يزداد ضغط الغاز (الشكل 2.5 a) الشكل البياني لحجم الغاز بدلالة مقلوب الضغط $1/p$ يعطي علاقة تناسب (كما يظهر من الخط المستقيم. بالشكل 2.5 b). نقول إن الحجم متناسب عكساً مع الضغط. عندما يسخن غاز تحت ضغط ثابت يزداد حجمه (الشكل 3.5 a). وذلك لأن جزيئات الغاز تتحرك بسرعة أكبر وتصدم جدران الوعاء بقوة أكبر. إذا كان على ضغط الغاز أن يكون ثابتاً فإن جزيئات الغاز يجب أن تبتعد عن بعضها البعض. إن حجم الغاز تحت ضغط ثابت

حسابات باستعمال معادلة الغازات

العامّة

إذا عرفنا أربعة من المقادير الفيزيائية الخمسة في معادلة الغازات العامّة يمكننا حساب الخامس.

أمثلة محلولة

- احسب الحجم الذي يشغله 0.500 مول من ثنائي أكسيد الكربون تحت ضغط 150 kPa ودرجة حرارة 19 °C .
($R=8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

خطوة 1 حوّل الضغط و درجة الحرارة إلى الوحدات الصحيحة

$$150 \text{ kPa} = 150\,000 \text{ Pa} ; 19^\circ\text{C} = 19 + 273 = 292\text{K}$$

خطوة 2 أعد ترتيب معادلة الغازات العامّة إلى الشكل المطلوب:

$$pV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

خطوة 3 التعويض بالأرقام:

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{0.500 \times 8.31 \times 292}{150\,000} \\ &= 8.09 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ &= 8.09 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

- دورق سعته 5.00 dm³ يحوي 4.00 g من الأكسجين . احسب الضغط الذي يبدیه الغاز في الدرجة 127 °C

$$(R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}; M_r \text{ oxygen} = 32.0)$$

خطوة 1 حوّل درجة الحرارة والحجم إلى الوحدات الصحيحة. واحسب عدد مولات (الأكسجين)

$$127^\circ\text{C} = 127 + 273 = 400 \text{ K};$$

$$5 \text{ dm}^3 = \frac{5.00}{1000} \text{ m}^3 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

قام العلماء بقياسات دقيقة لتبيان كيفية تغير حجم الغازات مع درجة الحرارة والضغط. وقد تبين لنا أن الغازات لا تسلك دوماً بدقة ما نتوقع أن تسلكه الغازات المثالية. لأن الغازات الحقيقية لا تخضع للنظرية الحركية للغازات من وجهتين:

• قوى جاذب ليست معدومة بين الجزيئات.

• لا يمكننا تجاهل حجم الجزيئات الغازية نفسها.

نلاحظ هذه الاختلافات بخاصة عند الضغوط العالية جداً ودرجات الحرارة المنخفضة. ففي هذه الشروط:

• تكون الجزيئات قريبة من بعضها البعض

• حجم الجزيئات ليس مهملاً بالمقارنة مع حجم الوعاء

• ثمة قوى جاذب بين الجزيئات مثل قوى فاندر فالس. وقوى جاذب ثنائي قطب-ثنائي قطب

• قوى التجاذب تشد الجزيئات نحو بعضها البعض بعيداً عن جدران الوعاء

• ضغط الغاز أقل من الضغط المتوقع للغاز المثالي

• الحجم الفعال للغاز أقل من الحجم المتوقع للغاز المثالي

اختبر معلوماتك

- 5 - a - ما هو المقصود بالحد غاز مثالي؟
- b - تحت أي شروط تختلف الغازات الحقيقية عن الغازات الكاملة؟ أعط أسباباً لجوابك

معادلة الغازات العامّة

من أجل غاز مثالي . يمكن أن ندمج القوانين حول كيفية تغير حجم الغاز بدرجة حرارته وبضغطه . نعلم أيضاً - من الصفحة 19 - أن حجم غاز ما يتناسب أيضاً مع عدد المولات الموجودة. يؤدي الجمع بين ذلك كله إلى معادلة الغازات العامّة.

$$pV = nRT$$

p الضغط مقدراً بالباسكال Pa

v حجم الغاز مقدراً بالمتر مكعب m³ (1 m³ = 1000 dm³)

n عدد المولات ($n = \frac{m}{Mr}$)

R ثابت الغازات. تبلغ قيمته 8.31 J K⁻¹ mol⁻¹

T درجة الحرارة. K

مثال محلول

3 دورق حجمه 2.0 dm^3 يحوي 5.28 g من الغاز. الضغط في الدورق هو 200 kPa ودرجة الحرارة 20°C احسب الكتلة المولية النسبية للغاز. ($R=8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

خطوة 1 حول الضغط و درجة الحرارة و الحجم إلى الوحدات الصحيحة. وأحسب عدد مولات الأكسجين.

$$200 \text{ kPa} = 2.00 \times 10^5 \text{ Pa};$$

$$20^\circ\text{C} = 20 + 273 = 293 \text{ K};$$

$$2.00 \text{ dm}^3 = \frac{2.00}{1000} \text{ m}^3 = 2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

خطوة 2 أعد ترتيب معادلة الغاز العامة الى الشكل المطلوب

$$PV=nRT, n=\frac{m}{Mr}$$

$$pV=\frac{m}{Mr}RT \text{ وعليه يكون}$$

$$Mr=\frac{m}{pV}RT \text{ وعليه نجد}$$

خطوة 3 عوض بالأرقام

$$M_r = \frac{mRT}{pV} = \frac{5.28 \times 8.31 \times 293}{(2.00 \times 10^5) \times (2.0 \times 10^{-3})} = 32.14 = 32 \text{ g mol}^{-1}$$

يمكن تطبيق هذه الطريقة لإيجاد الكتلة المولية النسبية لسائل متطاير. يحقن السائل المتطاير في محقن آخر للغازات موضوع في فرن محقن (الشكل 4.5). يتبخر السائل في محقن الغازات ويسجل حجم الغاز. إجراءات العمل:

1. ضع محقن الغاز في فرن المحقن واتركه حتى تثبت درجة الحرارة.
2. سجل حجم الهواء في محقن الغاز.
3. املاً المحقن تحت الجلدي (المحقن المستعمل لإعطاء الحقن تحت الجلد) بالسائل المتطاير واحسب كتلته الكلية
4. احقن قليلاً من السائل في محقن الغاز ثم أوجد ثانية الكتلة الكلية للمحقن تحت الجلدي.

$$n = \frac{m}{Mr}$$

$$= \frac{4.00}{32.0}$$

$$= 0.125 \text{ mol}$$

خطوة 2- أعد ترتيب معادلة الغازات العامة إلى الشكل المطلوب

$$pV = nRT \quad \text{so} \quad p = \frac{nRT}{V}$$

خطوة 3 عوض بالأرقام

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$p = \frac{0.125 \times 8.31 \times 400}{5 \times 10^{-3}}$$

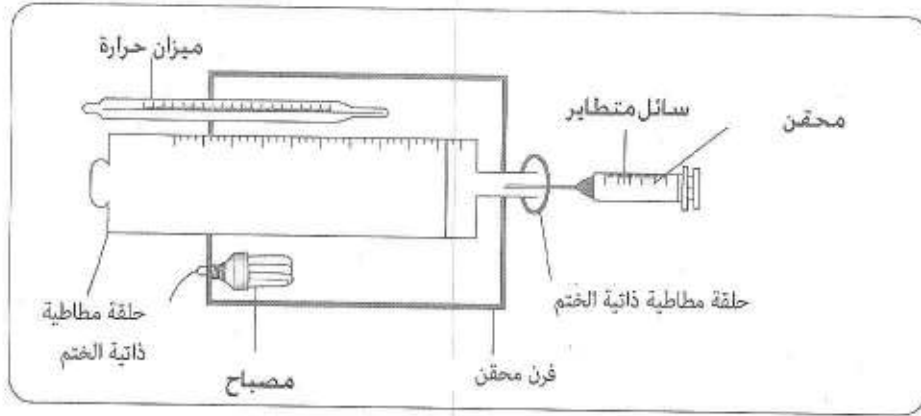
$$p = 8.31 \times 10^4 \text{ Pa}$$

اختبر معلوماتك

- 6- a احسب الحجم الذي يشغله 272 g من الميثان تحت ضغط 250 KPa ودرجة حرارة 54°C ($R=8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, M_r , methane=16.0)
- b - الضغط الذي يبديه 0.25 مول من أول أكسيد الكربون في دورق سعته 10 dm^3 هو 120 kPa احسب درجة الحرارة في الدورق بالكلفن.

حساب الكتل المولية النسبية

الطريقة الدقيقة لإيجاد الكتلة المولية النسبية لمادة هي باستعمال مطياف الكتلة (انظر الفصل 1). الطريقة الأخرى الأقل دقة لكنها مناسبة للمخبر المدرسية هي استعمال معادلة الغاز العامة لإيجاد كتلة غاز في دورق كبير. وبما أن عدد الجزيئات الغرامية هو كتلة المادة مقسوماً على الكتلة المولية النسبية، فيمكننا إيجاد الكتلة المولية النسبية بسهولة بالتعويض في معادلة الغاز العامة. بالرغم من أن عملية وزن الغاز صعبة لأنه خفيف جداً، كما أنه لا بد من أخذ مفعول الطفو في الهواء بالحسبان. فإن هذه الطريقة تعطي نتائج مقبولة.



الشكل 4.5 الكتلة المولية النسبية لسائل متطاير يمكن إيجادها باستعمال فرن محقق

أما الأجسام الصلبة الجزيئية فليزمنها درجات حرارة أخفض تكفي فقط للتغلب على قوى التجاذب الضعيفة بين الجزيئات. جسيمات السائل تكون دوماً قريبة من بعضها البعض. لكنها تملك طاقة حركية كافية لجعل الجسيمات تنزلق على بعضها باستمرار وبشكل عشوائي. أنها لا تتحرك بحرية كما هو الحال في جسيمات الغاز. لكن لفترات قصيرة تنفارب الجسيمات في السوائل وتترنّب بطريقة منتظمة بعض الشيء. لكن هذا الانتظام سرعان ما يزول عندما تحصل الجزيئات على طاقة حركية من الجزيئات المجاورة.

عندما تبرد سائل فإن الجزيئات:

- تفقد طاقة حركية فلا تتحرك في مختلف الاتجاهات بسرعة.
- تعاني من قوى جاذب متزايدة.
- تتوقف عن الانزلاق حول بعضها البعض عندما تنخفض درجة الحرارة إلى حد كافٍ، فيتصلّب السائل.
- ندعو تغير الحال هذا: تجمداً.

الحقيقة

في عام 1827 لاحظ عالم النبات البريطاني روبرت براون أن حبيبات غبار الطلع في الماء تتحرك عشوائياً. لم يظهر تفسير لذلك إلا بعد سنين عديدة، عندما اقترح أن الحركة العشوائية تعود إلى قذف غبار الطلع بجزيئات الماء.

التبخّر وضغط البخار

عندما نسخن سائل:

- تجعل الطاقة المنقولة إلى السائل الجسيمات تتحرك بسرعة أكبر.
- تضعف قوى التجاذب بين الجسيمات.
- الجسيمات ذات الطاقة الأكبر هي أول من يتحرر من قوى التجاذب التي تجمعها إلى بعضها البعض في الحال السائلة.

5. دغ السائل يتبخر في محقق الغازات
 6. سجل الحجم النهائي للبخار + الهواء في محقق الغازات
 7. سجل درجة حرارة الجو والضغط
- جّري الحسابات بنفس الطريقة المذكورة في المثال المحلول (3).
حجم الغاز الناتج هو:

الحجم النهائي لمحقّن الغاز - الحجم البدائي لمحقّن الغاز.
الكتلة المستعملة في الحسابات هي:

(الكتلة البدائية للمحقّن تحت الجليدي السائل)

- (الكتلة النهائية للمحقّن تحت الجليدي السائل).

اختبر معلوماتك

- 7- عند تبخر 0.08g من سائل (X) في الدرجة 100 °C يتشكل 23cm³ من البخار إذا كان الضغط الجوي 1.02 x 10⁵ Pa احسب الكتلة المولية النسبية لسائل (X) (R=8.31 JK⁻¹mol⁻¹)

3.5 الحال السائلة

سلوك المحاليل

عندما نسخن مادة صلبة:

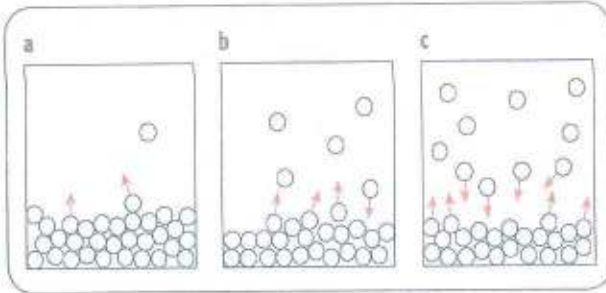
- الطاقة المنقولة إلى الجسم الصلب تجعل الجزيئات تهتز بعنف أكبر.

• تضعف قوى التجاذب بين الجزيئات

- يتحول الجسم الصلب إلى سائل عندما تصبح درجة حرارته عالية إلى قدر كافٍ.

ندعو هذا التغير في الحال انصهاراً.

في المركبات الأيونية يحتاج إلى درجة حرارة عالية للانصهار لأن الروابط الأيونية قوية جداً.



الشكل 5.5: a- تنتقل جزيئات الماء من السائل إلى البخار. b- يانتقل عدد أكبر من جزيئات الماء من السائل إلى البخار. يبدأ بعضها بالعودة إلى السائل. c- وعند التوازن تمضي الجزيئات من السائل إلى البخار بالمعدل ذاته في مضيتها من البخار إلى السائل.

يزداد ضغط البخار بازدياد درجة الحرارة لأن:
* جسيمات الغاز تملك طاقة حركية أكبر.
* تتحرك جسيمات الغاز بسرعة أكبر ولذلك تصبح قابلة للتغلب بسهولة على قوى التجاذب بين الجزيئية. درجة الحرارة التي يصبح فيها ضغط البخار مساوياً للضغط الجوي هي **نقطة غليان** السائل.

اختبر معلوماتك

8- البروم هو سائل أحمر- بني. يوضع بعض البروم في وعاء مغلق. يبدأ البروم بالتبخّر. لون البخار فوق سطح البروم السائل يصبح غامقاً أكثر فأكثر. بعد بعض الوقت لا يزداد اللون غماقاً. استعمل الأفكار المتعلقة بانتقال الجزيئات لشرح هذه الظواهر.

4.5 الحال الصلبة

كثير من المركبات الأيونية والمعدنية والتشاركية هي مواد بلورية. تعود البنية المنتظمة للبلورات إلى التكدرس المنتظم للجسيمات في البلورة. ندعو هذا الترتيب المتكرر المنتظم للأيونات أو الذرات أو الجزيئات **الشبكة البلورية**.

الشبكات الأيونية

للشبكات الأيونية ترتيب ثلاثي الأبعاد من أيونات موجبة وأيونات سالبة على التناوب. تدعى المركبات التي لها شبكات أيونية أحياناً **البنى الأيونية العملاقة**.

* يتبخر السائل - يحصل ذلك في درجة حرارة دون نقطة الغليان.
* تضعف قوى التجاذب بشكل كاف لكل الجسيمات لتصبح متحررة تماماً عن بعضها عن البعض. وتتحرك بسرعة وعشوائية وتنتشر في جميع الأرجاء.
* يحدث غليان السائل عند نقطة الغليان. هذا التحول من الحال السائلة إلى الحال الغازية يدعى **تبخر**. إن مقدار الطاقة اللازم لنحويل مول واحد من سائل إلى مول واحد من غاز تدعى **انتالبية التبخر**.

عندما يبرد بخاراً فإن الجسيمات:

* تخسر طاقة حركية ولذلك تتحرك الجسيمات بسرعة أقل.
* تخضع لقوى جاذب متزايدة.
* تتحرك أكثر بطأً وتصبح قريبة من بعضها البعض عندما تصبح درجة الحرارة منخفضة كفاية. ويتميع الغاز.
ندعو هذا التغير **تكاثف**.

تغيرات الحال عكوسة. يمكن أن يغلي الماء ليكون بخاراً. ويمكن أن يتكاثف البخار ليشكل الماء السائل. هذه التغيرات تتضمن انتقالات متعاكسة من الطاقة. فمثلاً يجب أن تنقل الطاقة إلى الماء حتى يغلي ويتحول إلى بخار. لكن عندما يتكاثف البخار ليشكل ماء، تنقل الطاقة من البخار.

إذا وضعنا شيئاً من الماء في كأس مفتوحة فإنه يتبخر حتى لا يبقى منه شيء. لكن ماذا يحدث عندما نترك الماء ليتبخر في وعاء مغلق؟ في البداية تنطلق جزيئات الماء من سطح السائل وتصبح بخاراً (الشكل 5.5 a). وبازدياد انطلاق الجزيئات أكثر فأكثر تصبح جزيئات البخار قريبة من بعضها. وفي النهاية لا يمكن للجزيئات ذات الطاقة الحركية المنخفضة أن تغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات المتجاورة. ويبدأ البخار بالتكاثف وهكذا تعود بعض جزيئات البخار إلى السائل (الشكل 5.5 b) وأخيراً تعود جزيئات الماء إلى الحالة السائلة بالمعدل نفسه الذي تتبخر فيه. ويحصل نوع من التوازن (الشكل 5.5 c - انظر الفصل 8).

في التوازن يبقى تركيز جزيئات الماء في حال البخار ثابتاً معدل انتقال متساو

جزيئات الماء في البخار ⇌ جزيئات الماء في السائل.

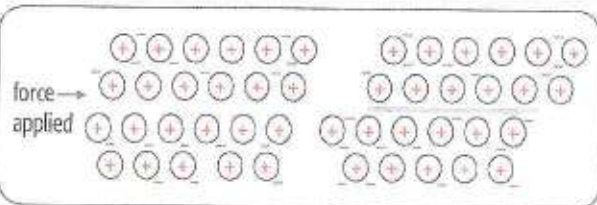
يدعى. في هذا الوضع. الضغط الناتج عن البخار المتوازن مع السائل **ضغط البخار**. سبب نشوء ضغط البخار هو اصطدام جزيئات البخار بجدران الوعاء.



الشكل 7.5: يتألق الباقوت المصقول في الضوء، يقطع الباقوت بنطبق قوة وفق مستويات الانقسام بين طبقات الأيونات في البلورة.

الشبكات المعدنية

نعلمنا في الفصل 4 أن الشبكة المعدنية تتألف من أيونات محاطة ببحر من الإلكترونات. ترص الأيونات غالباً في طبقات سداسية الوجوه أو في ترتيب مكعب. عند تطبيق قوة فإن الطبقات يمكن أن تنزلق على بعضها البعض. لكن في الرابطة المعدنية تعمل قوى التجاذب بين أيونات المعدن والالكترونات غير المتوضعة في كل الاتجاهات. وهكذا عندما تنزلق الطبقات بعاد بسهولة تشكل روابط معدنية جديدة بين الأيونات في مواقع شبكية جديدة والالكترونات غير المتوضعة (الشكل 8.5). تستمر الالكترونات غير المتوضعة بالامساك بالأيونات مع بعضها البعض في الشبكة. يكون للمعدن الآن شكل مختلف. وهذا يفسر قابلية المعادن للتصفيح (يمكن طرق المعادن ليتغير شكلها) والسحب (يمكن سحبها إلى أسلاك). إن متانة الشد العالية وقساوة معظم المعادن تعود أيضاً إلى قوى التجاذب الكبيرة بين أيونات المعدن والالكترونات غير المتوضعة.



الشكل 8.5: عند تطبيق قوة على بنية معدنية، تنزلق الطبقات على بعضها البعض وتعيد تشكيلها في مواقع شبكية جديدة.

الحقيقة

الغالبية له صفات معدنية غير اعتيادية. تكفي حرارة راحة الكف لصهره.

يعتمد نوع الشبكة المتشكلة على الأبعاد النسبية للأيونات الموجودة. والشبكات الأيونية لكلوريد الصوديوم وأكسيد المغنيزيوم هي مكعبة. في كلوريد الصوديوم كل أيون من الصوديوم محاط بستة أيونات كلوريد ذات شحنة معاكسة. إن أيونات الكلوريد أكبر بكثير من أيونات الصوديوم، تتلاءم أيونات الصوديوم في مواضعها في الفراغات بين أيونات الكلوريد بحيث تكون أكثر ما يمكن قريباً منها (الشكل 6.5).

لأكسيد المغنيزيوم البنية الشبكية نفسها لكلوريد الصوديوم، خل أيونات المغنيزيوم محل أيونات الصوديوم كما أن أيونات الأكسجين محل أيونات الكلوريد.

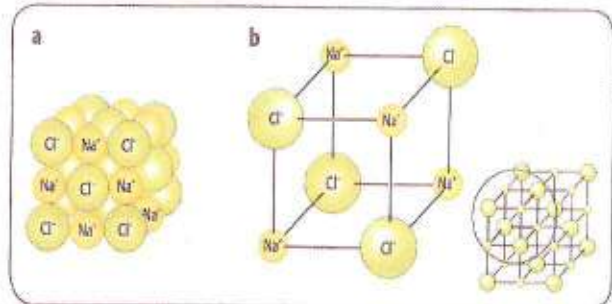
تعكس خواص المركبات الأيونية بنيتها وروابطها:

- فهي صلبة قاسية، تحتاج إلى الكثير من الطاقة لخدش سطحها بسبب قوى التجاذب القوية التي تجمع الأيونات مع بعضها البعض.
- وهي هشّة، يمكن أن تنفصل البلورات الأيونية إلى أجزاء عندما تصدم وفق اتجاه طبقة الأيونات نفسها، يمكن لطبقات الأيونات أن تنزاح بسبب قوة الصدمة فتصبح الأيونات ذات الشحنات المتماثلة متجاورة. إن قوة التدافع بين آلاف الأيونات في الطبقات التي تحمل شحنات متماثلة تؤدي إلى انفصام البلورة وفق مستويات الانقسام.

- لها نقاط انصهار مرتفعة ونقاط غليان مرتفعة لأن التجاذب بين الأعداد الكبيرة من الأيونات المتعاكسة الشحنة في الشبكة والتي تعمل في كل الاتجاهات وتقوم بربطها مع بعضها البعض بقوة. تزداد نقاط الانصهار والغليان مع ازدياد كثافة الشحنة على الأيونات. إن أكسيد المغنيزيوم $Mg^{2+}O^{2-}$ له درجة انصهار $(2852^{\circ}C)$ أعلى من درجة انصهار كلوريد الصوديوم $(801^{\circ}C)$ $Na^{+}Cl^{-}$ وذلك بسبب وجود قوة تجاذب كهربائي بين الأيونات المضاعفة الشحنة أكبر من قوة التجاذب بين الأيونات الأحادية الشحنة المتقاربة في الحجم معها.

- العديد من هذه المركبات ذواب في الماء.

- تنقل التيار الكهربائي فقط عندما تكون منصهرة أو عندما تكون بشكل محلول (انظر صفحة 69)



الشكل 6.5: ترتيب الأيونات في كلوريد الصوديوم: a- الرصّ الفعلي للأيونات: b- منظر موسع مفصل يمكنك من رؤية ترتيب الأيونات بوضوح.

النحاس و المغنزيوم السيليكون والمغنيز. كثير من سبائك الألمنيوم تكون خفيفة الوزن و قوية و مقاومة للتآكل. لذلك تستعمل لصنع أجسام الطائرات و قوالب اسطوانات محركات السيارات و إطارات الدراجات الهوائية وكل الحالات التي تكون فيها الكثافة المنخفضة مقرونة بالمتانة والمقاومة للتآكل أمراً مهماً.

اختبر معلوماتك

9- فسر مايلي:

a- لماذا تكون معظم المعادن قوية، لكن المواد الصلبة الأيونية تكون هشة؟

b- لماذا تكون سبيكة النحاس والقصدير أقوى من كل من النحاس والقصدير منفردين؟

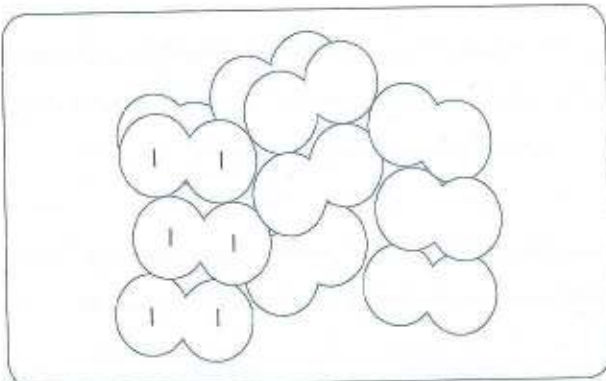
للحقيقة

البرونز هو سبيكة من النحاس والقصدير. بُني تمثال من البرونز ارتفاعه 33 متراً قرب الميناء في جزيرة رودس (اليونان) منذ ما يزيد على 2000 سنة. تهدم التمثال بعد هزة أرضية وفي النهاية اشتراه تاجر سوري! أعيد تدوير البرونز لصنع أدوات مفيدة.

الشبكات الجزيئية البسيطة

يمكن أيضاً للمواد ذات البنية الجزيئية البسيطة، مثلاً، البود أن تشكل بلورات (الشكل 11.5). هذا يعكس رصاً منتظماً للجزيئات في البنية الشبكية.

والمسافة بين نوى جزيئات البود المتجاورة هي أكبر من المسافة بين النوى في جزيئة البود. ويعزى هذا إلى أن القوى بين الجزيئات هي قوى فاندر فالس الضعيفة، بينما القوى بين الذرات في الجزيئة



الشكل 11.5 جزيئات البود مرتبة في بنية شبكية.



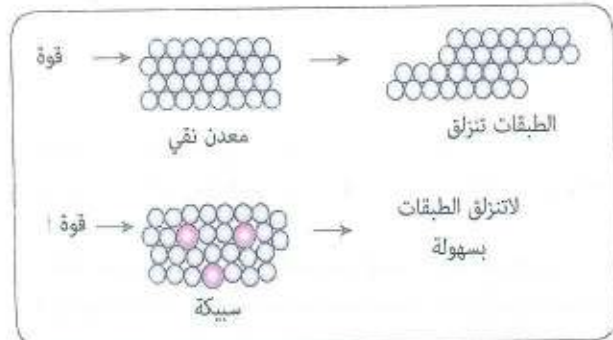
الشكل 9.5: يمكن بوضوح مشاهدة البلورات المعدنية أو الحبيبات في صفيحة المعدن هذه.

السبائك وخواصها

السبيكة هي مزيج من معدنيين أو أكثر أو من معدن مع لا معدن. يصبح المعدن المضاف لتشكيل سبيكة جزءاً من الشبكية البلورية للمعدن الآخر.

سبيكة الصفر (النحاس الأصفر) هي سبيكة من النحاس (70%) مع الزنك (30%).

إنها أقوى من النحاس و تبقى قابلة للتصفيح. لهذا السبب تستعمل في الآلات الموسيقية و أدوات الزينة مثل قبضات الأبواب. لكن لماذا يكون الصفر أقوى من النحاس النقي؟ إن أيونات الزنك أكبر من أيونات النحاس ووجود أيونات معدنيين مختلفين بالحجم، يجعل ترتيب الشبكية أقل انتظاماً. هذا يوقف طبقة الأيونات عن الانزلاق على بعضها البعض بسهولة عند تطبيق قوة (الشكل 10.5).



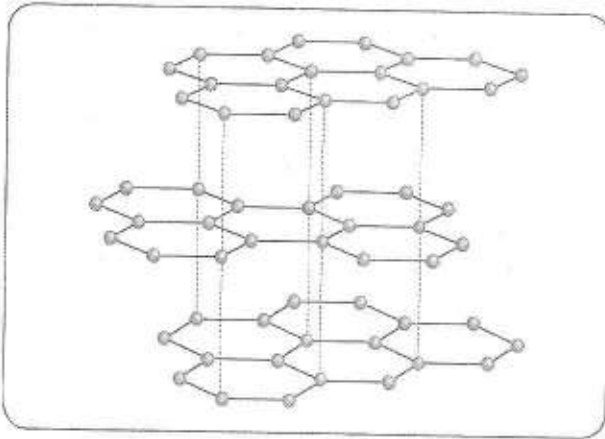
الشكل (10.5) انزلاق طبقة الأيونات في سبيكة يكون أقل سهولة منها في المعدن النقي لأن بنية الشبكية أقل انتظاماً.

بتصف معدن الألمنيوم النقي بأنه طري وقابل للسحب وله ناقلية كهربائية وحرارية عاليتان. وبسبب متانته المنخفضة فإن الاستعمالات الهندسية للألمنيوم النقي قليلة. لكن يمكن أن تزداد متانته بإضافة عناصر أخرى مثل

هي بنى جزيئية عملاقة. الكربون والجرافيت فهما شكلان مختلفان للعنصر نفسه، تدعى الأشكال البلورية أو الجزيئية للعنصر نفسه **متصلة**.

الجرافيت

تتنظم في الجرافيت ذرات الكربون في طبقات مستوية. وتنظم ذرات الكربون في كل طبقة بأشكال مسدسة. ترتبط كل ذرة كربون بثلاث ذرات أخرى بروابط تشاركية قوية (الشكل 12.5). يشغل الإلكترون الرابع من كل ذرة كربون مداراً من نوع p. تتداخل هذه المدارات من نوع p على كل ذرة كربون في كل طبقة مستوية جانبياً. تتشكل غمامة من الإلكترونات غير المتوضعة فوق مستوى حلفات الكربون وقتها. تنضم هذه الغمامات الإلكترونية لتشكل حلقات ممتدة غير متوضعة من الإلكترونات.



الشكل 12.5 بنية الجرافيت

تجتمع طبقات ذرات الكربون مع بعضها البعض بقوى فاندرفالس الضعيفة.

ترتبط خواص الجرافيت ببنيتها.

• نقاط انصهار وغليان مرتفعة: يوجد ترابط تشاركي قوي في كل طبقات ذرات الكربون. يلزم الكثير من الطاقة للتغلب على هذه الروابط القوية.

• الطراوة: يمكن خدش الجرافيت بسهولة. القوى بين طبقات ذرات الفحم ضعيفة، يمكن لطبقات الجرافيت أن تنزلق فوق بعضها البعض عند تطبيق قوة عليها. تنفصل الطبقات بسهولة إلى رقائق. هذا التحول إلى رقائق هو ما يجعل الجرافيت يستعمل في أقلام الرصاص و يبدو زلقاً.

• ناقل جيد للكهرباء: عند تطبيق فولتية، فإن الإلكترونات غير المتوضعة يمكنها أن تتحرك على طول الطبقات.

هي روابط مشتركة قوية. يلزم مقدار قليل جداً من الطاقة للتغلب على قوى فاندرفالس بين الجزيئات. تتفكك الشبكة بسهولة عند تسخين بلورات اليود، لذلك كانت نقطة انصهار اليود منخفضة. يشكل الجليد شبكة بلورية. للجليد والماء خصائص غريبة بسبب الرابطة الهيدروجينية.

اختبر معلوماتك

10 يبين الجدول خصائص أربعة عناصر. استعمل المعلومات لإجابة الأسئلة التالية. افترض أن الفولاذ له خواص مشابهة للحديد.

العنصر	الكثافة gcm ⁻³	متانة الشد 10 ¹¹ Pa	النقلية الكهربائية 10 ⁴ Sm ⁻¹
المنيوم	2.70	7.0	0.38
حديد	7.86	21.1	0.10
نحاس	8.92	13.0	0.59
كبريت	2.07	ينكسر بسهولة	1 × 10 ⁻²³

a- لماذا يفضل استعمال الألمنيوم بلبت من الفولاذ على النحاس

لصنع أسلاك الكهرباء الهوائية.

b- اقترح لماذا يصنع العديد من قطع محركات السيارات من

سبائك الألمنيوم بدلاً من الفولاذ.

c- فسر الاختلافات في متانة الشد و النقلية الكهربائية

للحديد والكبريت.

البنى الجزيئية العملاقة

بعض البنى ذات الروابط التشاركية لها شبكة ثلاثية الأبعاد من

الروابط التشاركية في كل أنحاء البنية. ندعو هذه البنى **بالبنية**

الجزيئية العملاقة أو البنية التشاركية العملاقة. لهذه المواد

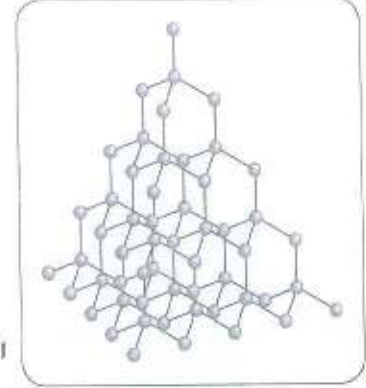
نقاط انصهار وغليان مرتفعة بسبب وجود عدد كبير من الروابط

التشاركية القوية تصل بين مجمل أنحاء البنية. كلا العنصرين

مثل (الجرافيت والألماس) والمركبات مثل ثنائي أكسيد السيليكون،

الألماس

في الألماس تشكل كل ذرة كربون أربع روابط تشاركية مع أربع ذرات أخرى (الشكل 13.5) تنتظم ذرات الكربون بشكل رباعي الوجوه حول بعضها البعض. تمتد شبكة ذرات الكربون في كل أنحاء البنية بدون انهيار في بنيتها ويكسب هذا التوزع المنتظم للذرات الألماس البنية البلورية.



الشكل 13.5 بنية الألماس

ترتبط خواص الألماس ببنيته

- نقاط انصهار وغليان مرتفعة: يوجد ترابط تشاركي قوي في كامل البنية. يلزم الكثير من الطاقة لكسر هذه الروابط القوية وفصل الذرات عن بعضها البعض.
- الفسادة: لا يمكن خدش الألماس بسهولة بسبب صعوبة كسر الشبكة الثلاثية الأبعاد للروابط التشاركية القوية.
- لا ينقل التيار الكهربائي أو الحرارة: الإلكترونات السطحية الأربعة لكل ذرة كربون داخلية في رابطة تشاركية. هذا يعني أنه لا توجد إلكترونات حرة متوفرة لنقل التيار الكهربائي.

الحقيقة

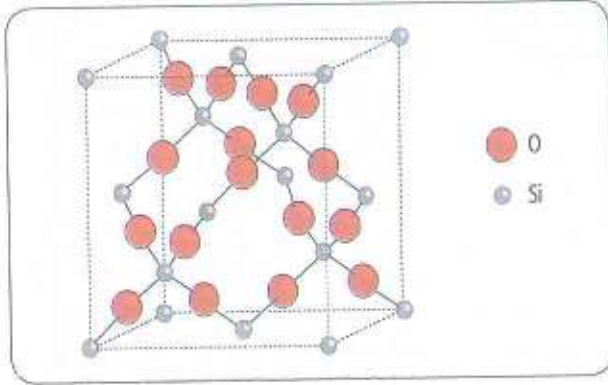
يمكن صنع الألماس الاصطناعي بتسخين أشكال أخرى من الكربون تحت ضغط عال. والألماس الاصطناعي يحضر بحجم جداً صغيراً كي يستعمل لصنع المجوهرات لكن يمكن استعماله في رؤوس الحفارات.

أكسيد السيليكون (IV)

توجد عدة أشكال لأكسيد السيليكون (IV). يتشابه أكسيد السيليكون (IV) الموجود في فلز الكوارتز (الشكل 14.5) في بنيته مع الألماس (الشكل 15.5)



الشكل 14.5: شكل هذه البلورات الكوارتزية يعكس ترتيب منتظم لذرات السيليكون والأكسجين



الشكل 15.5 بنية أكسيد السيليكون (IV)

ترتبط كل ذرة سيليكون بأربع ذرات أكسجين لكن ذرة أكسجين واحدة ترتبط فقط بذرتين من السيليكون. عليه فإن صيغة أكسيد السيليكون (IV) هي SiO_2 . تشبه خواص ثنائي أكسيد السيليكون خواص الألماس. فهو بشكل بلورات صلبة عديمة اللون ذات نقاط انصهار وغليان مرتفعة ولا ينقل التيار الكهربائي. الرمل هو معظمه أكسيد السيليكون (IV).

اختبر معلوماتك

- 11- فسر الخصائص التالية لأكسيد السيليكون (IV) بالعودة إلى بنيته وربطه:
- له نقطة انصهار عالية.
 - لا ينقل التيار الكهربائي.
 - هو مادة صلبة بلورية.
 - قاس.

12 - انسح وأتمم الجدول أدناه مقارنة خصائص المني الأيونية العملاقة، والجزئية العملاقة، المعدنية العملاقة، والجزئية البسيطة

أيونية (صعبة)	جزئية (صعبة)	معدنية	جزئية (بسيطة)
مثالان			
الخصائص الموجودة			
القوى التي تجمع الخصائص بها			
الحالة الصلبة في درجة حرارة الغرفة			
نقاط الانصهار درجة الحرارة			
المقاومة			
الانطباع الكهربائي			
العملية في النار			

5.5 السيراميك ما هو السيراميك؟

السيراميك هو مادة صلبة عضوية وغير معدنية خضرة بتسخين مادة أو مزيج مواد إلى درجات حرارة عالية.

معظم المواد السيراميكية تكون ذات بنية جزيئية لكن بعضها، مثل أكسيد المغنيزيوم تحوي أيونات معدنية في بنيتها. يصنع السيراميك غالباً بتسخين الغضار الذي يحوي أكسيد الألمنيوم، أو الرمل الذي يحوي أكسيد السيليكون (IV)، مع مواد أخرى. يمكن أن يصنع السيراميك بأشكال معقدة. للسيراميك خصائص مميزة: نقطة انصهار وغليان مرتفعتان جداً: له بنية جزيئية عملاقة، يحتاج إلى درجات حرارة عالية لتحطيم الروابط التشاركية القوية.

- لاينقل التيار الكهربائي: إنه عازل كهربائياً، وذلك لأنه لا يحوي أيونات ولا إلكترونات حرة الحركة.
- لاينقل الحرارة: لا يوجد إلكترونات حرة.
- يحتفظ بمئاته في درجات حرارة عالية (فوق الدرجة 550): تدعى المواد التي لها هذه الخاصية بالمتحملة للحرارة (نارية). الشبكة ذات الروابط التشاركية القوية لا يمكن أن تتحطم حتى في درجات حرارة عالية.
- قاسية: لا يمكن خدشها بسهولة لأنه من الصعب كسر الروابط التشاركية القوية في الشبكة الثلاثية الأبعاد.
- خاملة كيميائياً: يعود النشاط الكيميائي إلى الإلكترونات في الذرات. في السيراميك تكون الإلكترونات مقيدة بقوة بروابط تشاركية قوية وغير جاهزة للتفاعل.

الحقيقة

كلمة «سيراميك» أتت من الكلمة اليونانية «Keramikos» وتعني الفخار.

استعمالات السيراميك

- يعتمد استعمال السيراميك على المواد الموجودة فيه.
- يستعمل السيراميك الحاوي أكسيد المغنيزيوم:
 - عازلاً كهربائياً في الأسلاك الكهربائية الصناعية، حيث يحيط أكسيد المغنيزيوم بأسلاك النحاس.
 - مادة متحملة للحرارة في بطانات الأفران.
 - ألواح الجدران المقاومة للحريق.
- يستعمل السيراميك الحاوي أكسيد الألمنيوم:
 - مادة متحملة للحرارة في بطانات الأفران
 - كمادة ساحجة لطحن المواد القاسية، فهي لا تنقل الحرارة ولا تنصهر عند انطلاق الحرارة أثناء الطحن.
 - لصنع نوافذ شفافة بوجود أكسيد الألمنيوم ومعدن السكندسيوم المستعملة في الأفران والمركبات العسكرية.
- يستعمل السيراميك الحاوي أكسيد السيليكون (IV):
 - كمادة متحملة للحرارة في بطانات الأفران.
 - كمادة ساحجة مثلاً لصنع ورق تنعيم السطوح (ورق زجاج) لصنع الزجاج
- البورسلان هو سيراميك يصنع بحرق الغضار. يحوي الغضار كميات متنوعة من أكسيد الألمنيوم وأكسيد السيليكون (IV). يستعمل البورسلان لصنع المواد الفخارية (أطباق وصحون وكؤوس). كما أنه مادة هامة عازلاً كهربائياً يستعمل في الأبراج الكهربائية ذات الفولطية العالية.
- البورسلان الذي يفصل بين العوازل يمنع الأسلاك من ملاصقة الأبراج الكهربائية أو الأسلاك الأخرى.

اختبر معلوماتك

13 استعمل الأفكار حول البنية والروابط لشرح:

- a - لماذا تبطن الأفران غالباً بالأجر الحراري المصنوع من سيراميك مزيج من أكسيد الألومنيوم وأكسيد السيليكون (IV)؟
b - لماذا يستعمل سيراميك أكسيد الألومنيوم لطحن المواد القاسية وخويلها إلى مسحوق.

6.5 الحفاظ على المواد

لماذا يحافظ على المواد؟

من نافل القول إن خامات المعادن في الأرض محدودة. إذا نفذت بالاستعمال فلا يمكن استعاضتها. ترمى عادة الأشياء التي نصنعها من المعادن والمواد الأخرى من القشرة الأرضية. يؤدي هذا إلى مرامي ضخمة للنفايات ومايتبع ذلك من مشاكل في الطبيعة والبيئة.

يحتاج استخلاص المعادن من خاماتها إلى الكثير من الطاقة ومصادر الطاقة هي أيضاً محدودة ونحن بحاجة إلى الحفاظ عليها أيضاً وإحدى الطرائق التي تساعد في الحفاظ على المواد والطاقة هي إعادة تدوير المعادن (الشكل 16.5).

إعادة تدوير المواد

يلزم قدر كبير من الطاقة لاستخلاص المعادن وتنقيتها. إن جميع المعادن المستعملة وإعادة تدويرها أقل تكلفة من استخلاصها من خاماتها.

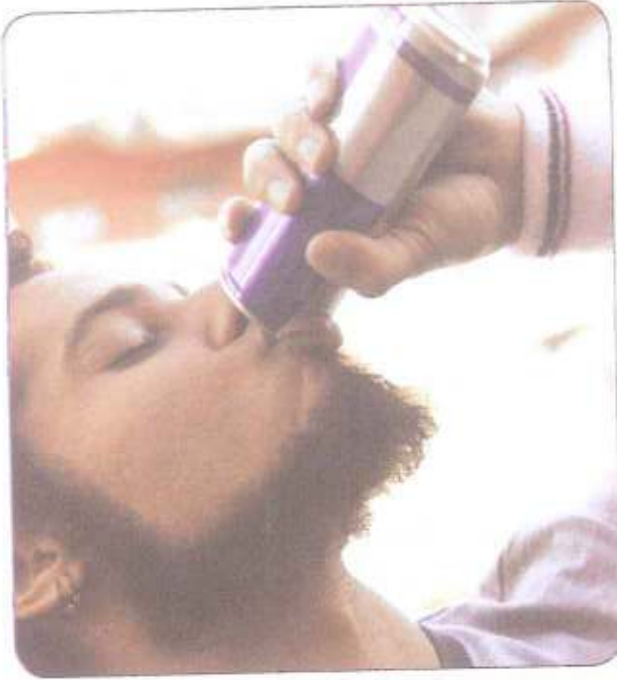
عملية إعادة التدوير لها مميزات عدة

- توفر الطاقة (وهذا يساعد على التغلب على الاحترار العالمي بما أننا نحرق كميات أقل من الوقود الأحفوري).
- خافض على إمدادات المواد الخام.
- لا تملئ مكبات النفايات بسرعة لوجود كميات أقل من النفايات.
- أنها أقل تكلفة من استخلاص المعادن من خاماتها.

ليس من السهل دوماً إعادة تدوير المعادن. يجب أن جمع وتخزن ثم تنقل إلى وحدة إعادة التدوير. هذا يتطلب طاقة وأموالاً. مما يجعل من فصل المعادن. كلاً على حدة أمراً صعباً. مثلاً تصنع علب «الفصدير» من الفولاذ المطلي بالقصدير. يجب فصل المعدنين قبل إعادة استعمالهما. أسهل المعادن تدويراً أثنان. هما النحاس والألمنيوم.

النحاس

معظم خامات النحاس المتبقية في الأرض خوي أقل من 1% نحاس. ترجع أهمية تدوير النحاس إلى:



الشكل 16.5: تذكر أن تعيد تدوير العلب وعلب الألمنيوم على حد سواء. كذلك يمكن توفير الطاقة والموارد بإعادة تدوير علب القولا.

- إعادة تدوير النحاس يحتاج إلى طاقة أقل من تلك اللازمة لنقل النحاس الخام إلى وحدة الصهر واستخلاص النحاس منه.
- يلزم قدر أقل من الطاقة لاستخلاص النحاس المعاد تدويره وتنقيته. وعليه تكون نقاوته كافية لأخضاعه للتحلل الكهربائي. ليس من الضروري للنحاس المستعمل في صنع أنابيب المياه وأدوات الطهي أن يكون نقياً جداً. ولذلك فإن تنقية محدودة للنحاس المعاد تدويره تكفي لهذه الاستعمالات. أما النحاس المستعمل للأسلاك الكهربائية فيجب أن تكون نقاوته 99.99% وهذا يتحقق بالتنقية بالتحلل الكهربائي.

الألمنيوم

تنقية الألمنيوم وإعادة قولبته أرخص بكثير من استخلاص الألمنيوم من خام البوكسيت.

بأني الوفر بسبب:

- لا حاجة لاستخراج خامات الألمنيوم من الأرض أو نقلها إلى وحدات الصهر. إذ تحتاج هذه العمليات إلى طاقة.
- لا لزوم لمعالجة البوكسيت للحصول على أكسيد ألومنيوم نقي من أجل التحلل الكهربائي.
- صهر خردة الألمنيوم يحتاج طاقة أقل مقارنة بالطاقة اللازمة لصهر أكسيد الألمنيوم.
- لا يلزم إجراء عملية التحلل الكهربائي المكلفة للألمنيوم (انظر الفصل 7)

- يوجد وفر 95% في الطاقة إذا أعيد تدوير الألمنيوم بدلاً من استخلاصه من خاماته.

خلاصة

- تنص النظرية الحركية للغازات أن جزيئات الغاز هي دوماً في حركة عشوائية مستمرة بسرعات متفاوتة.
- يزداد حجم الغاز بارتفاع درجة الحرارة، ويتناقص عند ازدياد الضغط.
- يمكن حساب حجم غاز تحت شروط مختلفة من درجات الحرارة والضغط باستخدام معادلة الغاز المثالي $PV=nRT$
- يمكن استعمال معادلة الغاز المثالي لحساب الكتلة المولية النسبية للجزيئات البسيطة.
- لاتخضع الغازات لمعادلة الغاز المثالي في درجات حرارة منخفضة وضغوط مرتفعة.
- يمكن استعمال نموذج النظرية الحركية للجزيئات لوصف حالات المادة بدلالة تقارب الجزيئات وحركتها ووصف تغيرات الحال وضغط البخار.
- تشكل المركبات الأيونية مثل كلوريد الصوديوم وأكسيد المغنيزيوم بنية شبكية عملاقة ثلاثية الأبعاد تحوي أيونات وفق نمط متكرر بانتظام.
- القوى الأيونية القوية تقوم بعملها في كل الاتجاهات بين الأيونات في الشبكة مسببة ارتفاع نقاط انصهار وغلجان المواد.
- المواد الجزيئية البسيطة الصلبة ذات درجات الانصهار المنخفضة مثل اليود لها ترتيب منتظم للجزيئات؛ انها بلورية. توجد قوى ضعيفة بين جزيئية.
- البنى التشاركية العملاقة (الجزيئية العملاقة) مثل الألماس فيها عدد كبير من الروابط التشاركية مرتبة في نموذج متكرر بانتظام.
- الروابط التشاركية القوية بين الذرات في البنى الجزيئية العملاقة تؤدي إلى ارتفاع درجات الانصهار والغلجان.
- في المعادن ترتب الذرات متقاربة في شبكة عملاقة بحيث تكون الإلكترونات السطحية حرة الحركة.
- للمعادن مثل الألمنيوم والنحاس وسبائكها استعمالات متنوعة، والتي تعود إلى خواصها الفيزيائية مثل الكثافة وقابلية السحب والناقلية والفساوة.
- يمكن استعمال المعطيات الفيزيائية لاقتراح نوع البنية و الروابط الموجودة في مادة ما.
- تعود خواص السيراميك مثل المتانة ودرجة الانصهار المرتفعة والعازلية إلى بنيتها الجزيئية العملاقة.
- يمكن استعمال السيراميك لتبطين الأفران وللعزل الكهربائي وفي الزجاج والفخار وذلك لدرجات انصهارها المرتفعة وخواصها العازلة.
- لإعادة التدوير دور هام في المحافظة على المصادر المحدودة مثل المعادن.

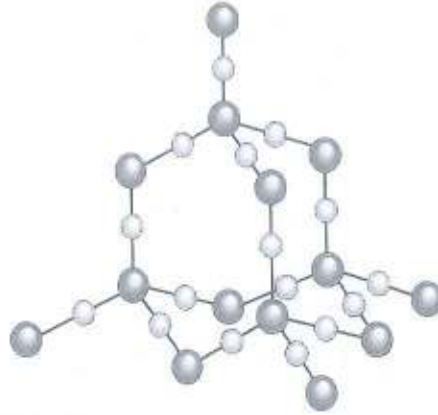
أسئلة نهاية الفصل

1. أربعة أصناف للبنية هي :

- جزيئية عملاقة
- أيونية عملاقة
- معدنية عملاقة
- جزيئية بسيطة

- أ. أعط مثالين عن البنية الأيونية العملاقة و مثالين عن البنية الجزيئية البسيطة
- ب. فسر لماذا تكون البنية الأيونية العملاقة هي غالباً هشة بينما البنية المعدنية قابلة للسحب
- ج. فسر لماذا تكون درجات انصهار البنية الجزيئية العملاقة أعلى من درجات انصهار البنية الجزيئية البسيطة
- د. الألماس والغرافيت هما شكلان من الكربون لهما بنية جزيئية عملاقة. فسر لماذا ينقل الغرافيت الكهرباء بينما لا يقوم الألماس بذلك.

2. بنية كل من ثنائي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد السيليكون تظهر في الشكل أدناه .



استعمل معرفتك بالبنية و الروابط لتفسير ما يلي :

- ثنائي أكسيد الكربون هو غاز في درجة حرارة الغرفة
- ثنائي أكسيد السيليكون (IV) هو صلب له درجة انصهار مرتفعة .
- ثنائي أكسيد الكربون وثنائي أكسيد السيليكون (IV)، كلاهما، لا ينقل الكهرباء.

3. هذا السؤال هو حول الغازات

- ماذا تفهم من التعبير غاز مثالي؟
- تحت أية شروط لايسلك الغاز سلوكاً مثالياً؟ فسر اجابتك من أجل واحد من هذه الشروط
- الهليوم هو غاز نبيل يوجد بشكل ذرات منفردة . اشرح لماذا :
 - للـهليوم درجة غليان منخفضة
 - لا ينقل الهليوم التيار الكهربائي
- يحوي بالون الطاقس 0.500 kg من الهليوم . احسب حجم الغاز في البالون تحت ضغط $0.500 \times 10^5 \text{ Pa}$ ودرجة حرارة -20.0°C ($R=8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $A_r H_e=4.0$)

4. الماء والبروم هي مواد ذات بنية جزيئية بسيطة.

- كلا الماء والبروم يشكل بنية شبكية في الحالة الصلبة. ماذا تفهم من الحد شبكية؟
- درجة غليان الماء هي 100°C ودرجة غليان البروم هي 59°C اشرح سبب هذا الفرق وفق مفهوم القوى بين الجزيئية.
- استعمل الأفكار حول النظرية الحركية لشرح ماذا يحدث عندما يتبخر البروم ليشكل بخار البروم
- يترك بعض البروم السائل يستمر في التبخر في إناء زجاجي مغلق إلى أن لا يلاحظ أي تغير في لون بخار البروم تحت هذه الشروط يصبح ضغط البخار ثابتاً.
 - ماذا تفهم من التعبير ضغط البخار؟
 - فسر لماذا يبقى ضغط البخار ثابتاً في الإناء.
- عندما يتبخر 0.20g من سائل Y، ذي بنية جزيئية بسيطة ينتج 80 cm^3 من البخار إذا كانت درجة الحرارة 98°C والضغط $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ احسب الكتلة المولية النسبية لـ Y ($R=8.31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

5. يعطي الجدول التالي معلومات عن الخواص الفيزيائية لخمسة مواد A إلى E
أ. انسخ الجدول و أملأ الفراغات فيه

نوع البنية	الناقلية الكهربائية		درجة الانصهار	المادة
	بالحال المنصهرة	بالحال الصلبة		
i	جيدة	ضعيفة	مرتفعة	A
iv	iii	ii	منخفضة	B
v	ضعيفة	ضعيفة	مرتفعة	C
معدنية ضخمة	vi	جيدة	مرتفعة	D
تشاركية ضخمة	vii	ضعيفة	مرتفعة	E

- ب. فسر درجة الانصهار والناقلية الكهربائية للمادة A
ج. فسر درجة الانصهار والناقلية الكهربائية للمادة B

6. ترتبط استعمالات المعادن غالباً بخواصها:

- أ. صف بنية معدن نموذجي.
ب. اشرح لماذا تكون المعادن قابلة للسحب.
ج. استعمل المعلومات في الجدول أدناه لإجابة الأسئلة التي تتبعه:

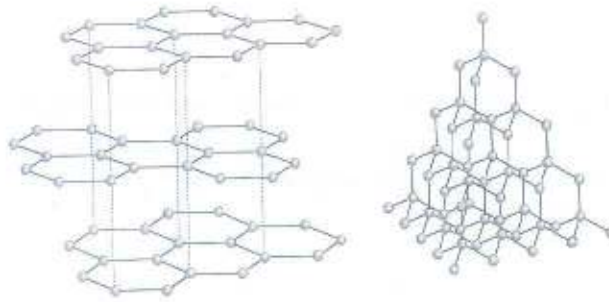
العنصر	الكثافة/ gcm ⁻³	متانة الشد/ 10 ¹⁰ Pa	الناقلية الكهربائية/ 10 ⁷ sm ⁻¹
ألومنيوم	2.70	7.0	0.38
نحاس	8.92	13.0	0.59
فولاذ	7.86	21.1	0.10

- أ. لماذا الألومنيوم أكثر ملاءمة من الفولاذ لصنع هياكل الطائرات؟
أ. اشرح لماذا تصنع أسلاك الكهرباء الهوائية من الألومنيوم بلب من الفولاذ بدلاً من النحاس فقط
د. يبين الجدول التالي تأثير تسبيك النحاس مع الزنك على متانة السبيكة

% نحاس	% زنك	10 ⁸ Pa / متانة الشد
100	0	2.3
80	20	3.0
60	40	3.6
0	100	1.4

- أ. صف وفسر التغير في متانة الشد عند تزايد نسبة الزنك من 0% إلى 40%
 أ. أذكر اسم سبيكة النحاس مع الزنك.
 هـ. عدة معادن، مثل الألمنيوم، يمكن إعادة تدويرها. أعط ثلاثة أسباب لماذا يصنع 90% من الألمنيوم بإعادة التدوير بدلاً من استخلاصه من خاماته.

7. الشكل التالي يبين بنية الجرافيت والألماس.



- استعمل الشكل ومعرفتك بالروابط والبنية لإجابة الأسئلة التالية.
 أ. اشرح لماذا درجات انصهار الجرافيت والألماس مرتفعة؟
 ب. أ. لماذا يستعمل الجرافيت في صنع مقابض مضارب التنس؟
 أ. لماذا يستعمل الجرافيت في أقلام «الرصاصة» للكتابة؟
 ج. أ. اشرح لماذا يستعمل الألماس في رؤوس الحفارات العالية السرعة؟

8. بلورات كلوريد الصوديوم لها بنية شبكية
 أ. صف شبكية كلوريد الصوديوم
 ب. فسر الخصائص التالية لكلوريد الصوديوم
 أ. لكلوريد الصوديوم نقطة انصهار مرتفعة.
 أ. ينقل كلوريد الصوديوم الكهرباء عندما يكون منصهراً لكنه لا ينقلها عندما يكون صلباً
 أ. كلوريد الصوديوم قاس لكنه هش.

9. تستعمل المواد السيراميكية في الحياة اليومية في تبطين الأفران، ومن أجل عوازل الحرارة والكهرباء ومن أجل الأنية الفخارية.
 أ. ماذا تفهم من كلمة سيراميك؟
 ب. استعمل معرفتك بالبنية والروابط في السيراميك لتفسير لماذا أكسيد الألمنيوم كمادة مبطننة للأفران
 ج. استعمل المعلومات في الجدول أدناه للإجابة عن الأسئلة التالية:

الناقلية الكهربائية $Wm^{-1} K^{-1}$	امتانة الشد GPa	الكثافة gcm^{-3}	صنف السيراميك
1.6	40	2.5	أنيه خزفية
1.6	70	2.5	e-بور سليين
19	310	3.7	النيوم عالي

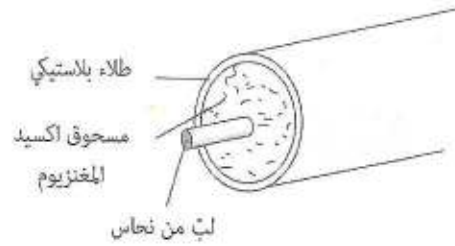
i. اقترح لماذا المورسلان e-، وليس السيراميك عالي الألنيوم، يستعمل عازلاً بين أسلاك الطاقة الهوائية.

ii. اقترح لماذا السيراميك عالي الألنيوم، وليس الأنبي الخزفية، تستعمل في بناء المركبات العسكرية.

د. يستعمل أكسيد المغنيزيوم في صنع أسلاك النحاس ذات الفولطية العالية.

انظر الشكل أدناه.

اشرح، بالعودة إلى بنية أكسيد المغنيزيوم، لماذا يستعمل هذا المركب في أسلاك الفولطية العالية.



6 تغيرات الانتالبية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- تفسير أن بعض التفاعلات الكيميائية تكون مرفوقة بتغيرات في الطاقة. على الأغلب بشكل طاقة حرارية.
- تفسير أن تبادلات الطاقة يمكن أن تكون ناشرة للحرارة (سالبة ΔH) أو ماصة للحرارة (موجبة ΔH).
- انشاء مخطط مسار التفاعل وتفسيره بدلالة تغير انتالبية التفاعل.
- شرح واستعمال المصطلحات تغير انتالبية التفاعل والشروط المعيارية فيما يتعلق بتغيرات انتالبية التشكل والاحتراق والاماهة والذوبان والتعديل والترديد.
- تفسير المصطلح طاقة الرابطة واستعماله.

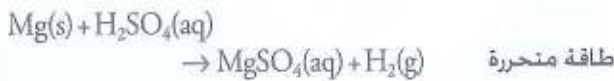
- حساب تغيرات الانتالبية من النتائج التجريبية. بما في ذلك استخدام العلاقة: $mc\Delta T$ = تغير الانتالبية.
- تطبيق قانون هس لإنشاء حلقات طاقة بسيطة واستعمال هذه الحلقات في حسابات الطاقة.
- تطبيق قانون هس لتعيين تغيرات الطاقة التي لا يمكن إيجادها بتجارب مباشرة.
- تفهم التفاعلات الكيميائية بدلالة انتقالات الطاقة المرافقة لكسر الروابط الكيميائية وصنعها.
- حساب تغير انتالبية تفاعل باستعمال وسطي انتالبيات الرابطة.

وصوت) عندما تنفجر. تبقى أجسامنا دافئة بسبب الأكسدة المستمرة للغذاء الذي نتناوله .

تتمص الطاقة في بعض التفاعلات. تستعمل النباتات طاقة الشمس لتحويل ثنائي أكسيد الكربون والماء إلى كربوهيدرات في عملية التركيب الضوئي. ويحتاج إلى طاقة لتحويل المواد الصلبة إلى سائلة.

2.6 ماهي تغيرات الانتالبية؟ ناشرة للحرارة أم ماصة لها؟

توصف التفاعلات الكيميائية التي تطلق طاقة إلى الوسط المحيط بأنها **ناشرة للحرارة**. في التفاعلات الناشرة للحرارة ترتفع درجة حرارة الوسط المحيط. مثلاً، عندما يتفاعل المغنيزيوم مع حمض الكبريت في أنبوب اختبار تتحول الحرارة المنتشرة إلى الوسط المحيط وترتفع درجة حرارة مزيج التفاعل في أنبوب الاختبار.



يتضمن الوسط المحيط:

- المذيب (في هذه الحالة هو الماء)
- الهواء حول أنبوب الاختبار
- أنبوب الاختبار نفسه
- أي شيء مغموس في أنبوب الاختبار (مثلاً ميزان الحرارة).

1.6 مدخل: تغيرات الطاقة

عند حدوث تفاعل كيميائي يحصل تغير في الطاقة. يمكن للطاقة أن تأخذ اشكالاً عديدة بما في ذلك الحرارة والضوء والصوت والطاقة الكهربائية. كما أن الطاقة الكيميائية في الذرات والروابط في مادة هي أيضاً مهمة جداً. ولعل أحد أهم الانتقالات الواضحة للطاقة في التفاعلات الكيميائية هو انتقال الحرارة (الشكل 1.6) يسخن محرك السيارة عندما تنتقل الطاقة من الوقود المحترق. خمر الألعاب النارية الكثير من الطاقة بشكل حرارة (وكذلك بشكل ضوء



الشكل 1.6 التفاعلات الكيميائية في هذا الحريق تحرر كميات كبيرة من الطاقة.

اختبر معلوماتك

1. صنف كلاً من العمليات التالية، ناشرة للحرارة أو ماصة لها:
 - a احتراق المغنيزيوم في الهواء.
 - b تبلور كبريتات النحاس (II) من محلول مشبع.
 - c التفكك الحراري لنترات المغنيزيوم.
 - d تخمر الغلوكوز بواسطة الخميرة.
 - e تبخر ماء البحر.

الحقيقة

علب الطعام ذاتية التسخين تستعمل لتسخين الوجبات في الخيمات. يستعمل هنا تفاعل ناشر للحرارة بين كلور الكالسيوم اللامائي ولحاء لتسخين الطعام.

تغيرات الانتالبية وسماء مخططات الانتالبية

يطلق على الطاقة المتبادلة بين تفاعل كيميائي والوسط المحيط

تحت ضغط ثابت **تغير الانتالبية**.

والانتالبية هي الطاقة الكلية المرافقة للمواد المتفاعلة. يرمز للانتالبية بـ H ، ليس بإمكاننا قياس الانتالبية، لكن يمكننا قياس تغير الانتالبية عند تبادل الطاقة الحرارية مع الوسط المحيط. يمكن أن نكتب ذلك على الشكل:

$$\Delta H = H(\text{نواخ}) - H(\text{متفاعلات})$$

انتالبية المتفاعلات انتالبية النواخ تغير الانتالبية

الرمز Δ هو الشكل الاستهلاكي للحرف اليوناني دلتا. يستعمل هذا الرمز غالباً بمعنى التغير في المقدار، فمثلاً ΔT تعني التغير في درجة الحرارة ΔH تعني التغير في الانتالبية.

واحدات تغير الانتالبية هي الكيلوجول لكل مول (KJmol^{-1}).

يمكننا رسم **سواء مخطط الانتالبية** (يعرف أيضاً بمخطط مسار

التفاعل) لظهور تغيرات الانتالبية.

تظهر انتالبية المواد المتفاعلة والناجة على محور y ، ويُظهر المحور

x مسار التفاعل، بحيث تكون المواد المتفاعلة على جهة اليسار

والنواخ على جهة اليمين.

ومن الأمثلة الأخرى على التفاعلات الناشرة للحرارة:

- احتراق الوقود
- أكسدة الكربوهيدرات في أجسام الحيوانات والنباتات (التنفس)
- تفاعل الماء مع الكلور (أكسيد الكالسيوم)

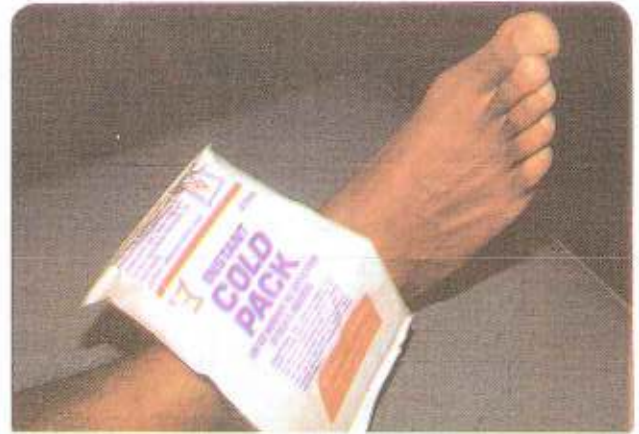
توصف التفاعلات الكيميائية التي تمتص طاقة من الوسط المحيط بأنها **ماصة للحرارة**. في التفاعلات الماصة للحرارة تنخفض درجة حرارة الوسط المحيط (الشكل 2.6). مثلاً، عندما يتفاعل كربونات الصوديوم الحمضية مع محلول مائي من حمض الليمون في أنبوب اختبار فإن درجة حرارة المزيج في أنبوب الاختبار تنخفض. يمتص حمض الليمون وكربونات الصوديوم الحمضية الطاقة الحرارية من المذيب وأنبوب الاختبار والهواء.

أمثلة تفاعلات ماصة للحرارة أخرى:

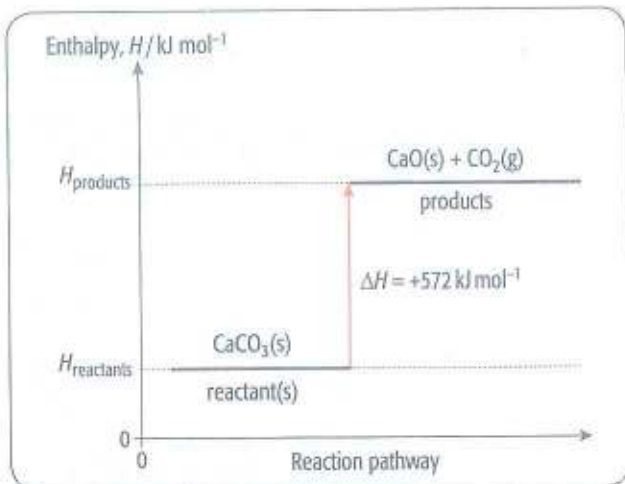
- تفكك الحجر الكلسي بالتسخين (كل تفاعلات التفكك هي ماصة للحرارة)
- التركيب الضوئي (حيث تزود الطاقة بواسطة أشعة الشمس)
- ذوبان بعض أملاح الأمونيوم في الماء



كلوريد الأمونيوم ماء أيونات الأمونيوم أيونات الكلوريد



الشكل 2.6 استعمال كمادة تبريد لمعالجة الإصابات الرياضية. عندما تدلك الكمادة، يمتزج الماء مع بلورات كلوريد الأمونيوم. يذوبان البلورات تنتقل الطاقة من الوسط المحيط وتبرد الإصابة.



الشكل 6.4 سيماء مخطط الانتالبية في تفكك كربونات الكالسيوم

3.6 تغيرات الانتالبية المعيارية

الشروط المعيارية

لجعل أبة مقارنة في تغيرات الانتالبية مقارنة عادلة يجب أن نستعمل الشروط نفسها. وتدعى هذه **الشروط المعيارية**:

• ضغط مقداره 10^5 Pa (10^5 Pa is 100 kPa) يساوي تقريباً الضغط الجوي الطبيعي

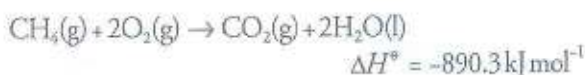
• درجة الحرارة 298 K (25°C) (أضف 273) إلى الدرجة السيلزية لتحويل درجة الحرارة إلى كلفن.

• كل مادة مشمولة في التفاعل هي في حالتها الفيزيائية

الطبيعية (صلب، سائل، غاز) تحت الضغط 10^5 Pa والدرجة 298 K

يشير الرمز θ إلى أن تغير الانتالبية يعود إلى تفاعل يجري في

شروط معيارية. تشير المعلومات في هذا التفاعل:



أنه عندما يتفاعل مول واحد من غاز الميثان مع 2 مول من غاز الأكسجين لتشكيل مول واحد من غاز ثنائي أكسيد الكربون و 2 مول من الماء في الحال السائلة يكون **تغير الانتالبية المعيارية** هو $-890.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

تشكيلة متنوعة من تغيرات الانتالبية

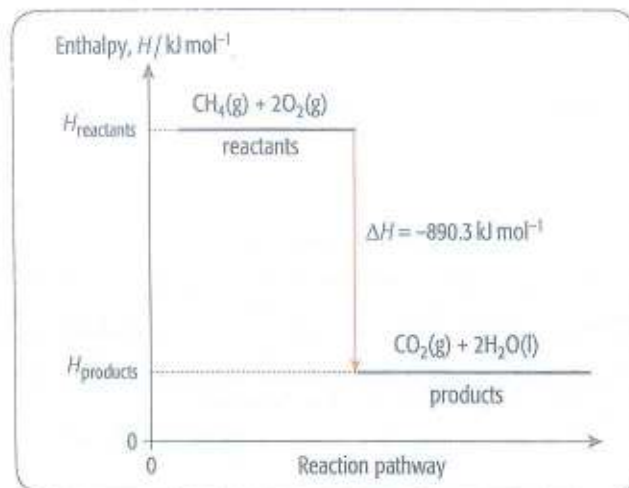
يمكننا أن نصنف تغيرات الانتالبية وفق نوع التفاعل الكيميائي الحاصل. مثلاً:

• تغير انتالبية التشكل

• تغير انتالبية الاحتراق

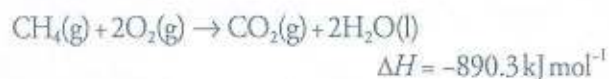
• تغير انتالبية التعديل

من أجل تفاعل ناشر للحرارة. تنطلق الطاقة إلى الوسط المحيط. وعليه فإن انتالبية المواد المتفاعلة يجب أن تكون أكبر من انتالبية نواتج التفاعل. يمكن أن نرى من سيماء مخطط الانتالبية لاحتراق الميثان (الشكل 2.6) أن H - متفاعلات H - منتجات هو سالب



الشكل 2.6 مخطط سيماء انتالبية احتراق الميثان

يمكن أن نضمّن هذه المعلومة في معادلة التفاعل:



الإشارة السالبة تظهر أن التفاعل ناشر للحرارة.

من أجل تفاعل ماص للحرارة. تمتص المواد الداخلة في التفاعل الطاقة من الوسط المحيط. وعليه يجب أن تكون انتالبية النواتج أكبر من انتالبية المواد المتفاعلة.

يمكن أن نرى من مظهر مخطط الانتالبية من أجل التفكك الحراري لكربونات الكالسيوم (الشكل 6.4) أن H - متفاعلات H - منتجات هو موجب



الإشارة الموجبة تظهر أن التفاعل ماص للحرارة.

اختبر معلوماتك

2. ارسم مخطط سيماء الانتالبية من أجل:

a احتراق الكبريت ليشكل ثنائي أكسيد الكبريت

b التفاعل الماص للحرارة

• تغير انتالبية الذوبان

• تغير انتالبية الترنيد

• تغير انتالبية الامهة

في معظم الحالات العامة يمكننا استعمال التعبير:

• تغير انتالبية التفاعل

تغير انتالبية التفاعل

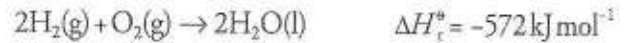
ΔH_f^θ المعيارية.

إن تغير انتالبية التفاعل المعيارية هو التغير في الانتالبية عندما تتفاعل كميات المواد التي تظهر في المعادلة لإعطاء النواتج تحت شروط معيارية. المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل يجب أن تكون في الحالة المعيارية.

إن رمز التغير في انتالبية التفاعل المعيارية هو ΔH_f^θ . التغيرات في انتالبية التفاعل يمكن أن تكون ناشرة للحرارة أو ماصة للحرارة. ولابد من إعطاء المعادلة الكيميائية التي تصف التفاعل، مثلاً، المعادلة التالية:



تبيّن لنا تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من الماء من الهيدروجين والأكسجين. يتحرر في هذه الحال 286 kJ من الطاقة. ومن ناحية أخرى إذا كتبنا المعادلة بالشكل:



يتشكل 2 مول من الماء من الهيدروجين والأكسجين ويتحرر في هذه الحال 572 kJ من الطاقة.

تغير انتالبية التشكل المعيارية ΔH_f^θ

تغير انتالبية التشكل المعيارية هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من عناصره تحت شروط معيارية. كل المواد المتفاعلة والناجمة عن التفاعل يجب أن تكون بحالها المعيارية.

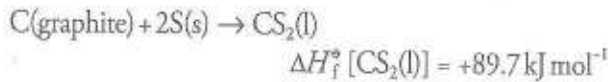
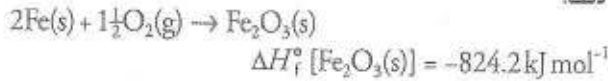
إن رمز تغير انتالبية التشكل المعيارية هو ΔH_f^θ . يمكن لتغير

انتالبية التشكل المعيارية أن يكون ناشراً للحرارة أو ماصاً لها.

تكتب صيغة المركب بين قوسين مربعين بعد الرمز ΔH_f^θ لمساعدتنا

عند القيام بإجراء الحسابات المتضمنة تغيرات الانتالبية. أمثلة

ذلك:



لاحظ أن رمز الحال للكربون يظهر بشكل غرافيت. وذلك لأنه يوجد عدة أشكال للكربون لكن الغرافيت هو أكثرها استقراراً. ونختار الشكل الأكثر استقراراً عند كتابة المعادلات حيث تظهر التغيرات في الانتالبية.

بالتعريف، تغير انتالبية التشكل المعيارية لأي عنصر في حاله المعيارية يساوي الصفر.

تغير انتالبية الاحتراق

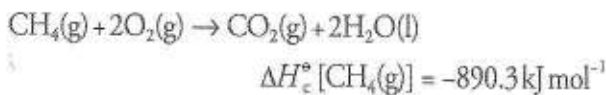
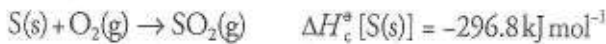
ΔH_c^θ المعيارية

إن تغير انتالبية الاحتراق المعيارية هو تغير الانتالبية عندما يحترق مول واحد في زيادة من الأكسجين تحت شروط معيارية. يجب أن تكون المواد المتفاعلة والناجمة عن التفاعل في حالها المعيارية.

إن رمز انتالبية الاحتراق المعيارية هو ΔH_c^θ . وتغيرات انتالبية

الاحتراق هي دوماً ناشرة للحرارة. والمواد المحترقة يمكن أن تكون

عناصر أو مركبات.



يلاحظ أن المعادلة الأولى يمكن أن تعد إما تغير انتالبية الاحتراق للكبريت أو تغير انتالبية التشكل لثنائي أكسيد الكبريت.

نستعمل كميات معلومة من المذاب والمذيب مع زيادة في المذيب للتأكد من ذوبان كل المذاب.

تغير انتالبية التبريد

المعيارية ، ΔH_{at}^θ

إن تغير انتالبية التبريد المعيارية ΔH_{at}^θ هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من ذرات غازية من عنصرها تحت شروط معيارية.

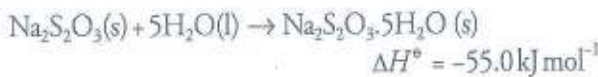
إن تغير انتالبية التبريد المعيارية للهيدروجين العائد إلى المعادلة:



تغير الانتالبية المعيارية لتميه ملح لامائي

تغير الانتالبية المعيارية لتميه ملح لامائي هو تغير الانتالبية عند تشكيل مول واحد من ملح بميه ابتداءً من مول واحد من ملح لامائي تحت شروط معيارية.

فمثلاً:



يجب هنا أن لا يحصل التباس مع تغير انتالبية الاماهة المعيارية للأيونات المائية.

4.6 قياس تغيرات الانتالبية

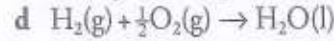
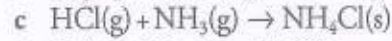
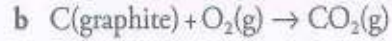
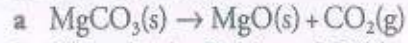
قياس كمية الحرارة

يمكننا قياس تغير الانتالبية لبعض التفاعلات بتقنية تدعى قياس كمية الحرارة. والجهاز المستعمل للقياس يدعى **المسعّر**. ويمكن أن يكون المسعّر البسيط مجرد كاساً للشرب من البوليستيرين (الشكل 5.6) أو ورق تفرغ أو علبة معدنية.

اختبر معلوماتك

3. صنف كلاً من التفاعلات التالية كـ:

ΔH_f^θ , ΔH_r^θ or ΔH_c^θ :



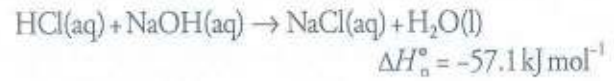
ΔH_f^θ
 ΔH_c^θ
 ΔH_r^θ
 ΔH_c^θ

تغير انتالبية التعديل

المعيارية ΔH_n^θ

إن تغير انتالبية التعديل المعيارية ΔH_n^θ هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من الماء من تفاعل حمض مع قلوي تحت شروط معيارية.

مثلاً:



من أجل أي تفاعل حمض - قلوي تكون المعادلة الأيونية:



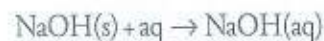
الأيونات الأخرى في المحلول Na^+ و Cl^- هي أيونات متشاهدة ليس لها دور في التفاعل

تغير انتالبية الذوبان

المعيارية ΔH_{sol}^θ

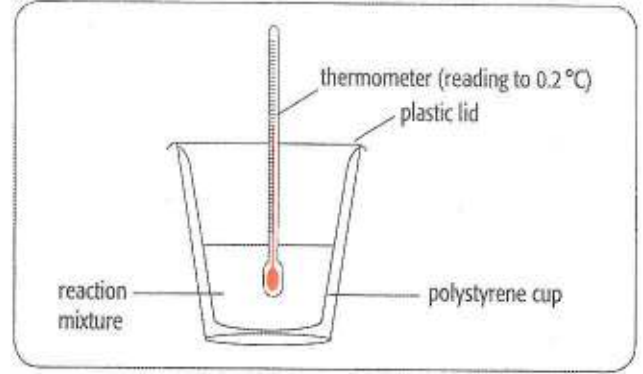
إن تغير انتالبية الذوبان المعيارية ΔH_{sol}^θ هو تغير الانتالبية عندما يذوب مول واحد من مادة في مذيب لتشكيل محلول لانتهائي التمديد تحت شروط معيارية.

المحلول اللانتهائي التمديد هو المحلول الذي لا ينتج مزيداً من التغير في الانتالبية عند اضافة كمية أكبر من المذيب. مثال ذلك اضافة كمية قليلة من هيدروكسيد الصوديوم الصلبة إلى كمية كبيرة من الماء.



الحقيقة

في العام 1782/3 كان العلّمان الفرنسيان لافوازييه ولاپلاس أول من استعمل « مسعر النّج » للكشف عن كمية الحرارة المنطلقة في التفاعلات الكيميائية. فقد قاما بقياس كمية النّج المنصهر عندما يسخنه تفاعل كيميائي.



الشكل 5.6 كأس من البوليستيرين يستعمل مسعراً لتعيين بعض تغيرات الانتالبية.

اختبر معلوماتك

- احسب كمية الطاقة المنتقلة عندما يسخن 75 cm³ من الماء من الدرجة 23 °C إلى الدرجة 54 °C
- عندما ينحل 8g من كلوريد الصوديوم في 40 cm³ من الماء تنخفض درجة الحرارة من 22 °C إلى 20.5 °C . احسب الطاقة التي امتصها المحلول عند ذوبان كلوريد الصوديوم.
- أضف احد الطلاب 50 cm³ من هيدروكسيد الصوديوم إلى 50 cm³ حمض كلور الماء. كلا المحلولين كان لهما درجة حرارة بدائية 18 °C . عندما مزج المحلولان حصل تفاعل وارتفعت درجة الحرارة إلى 33 °C احسب كمية الطاقة المتحررة في هذا التفاعل.

تغير انتالبية التعديل تجريباً

- يمكننا ايجاد تغير انتالبية تعديل هيدروكسيد الصوديوم مع حمض كلور الماء بمزج حجوم متساوية من محاليل متساوية التركيز من الحمض والقلوي معاً في كأس من البوليستيرين. الطريقة النموذجية للتفاعل المذكور أعلاه كما يلي:
- ضع 50 cm³ من حمض كلور الماء ذي التركيز 1.0 mol dm⁻³ في الكأس وسجل درجة حرارته.
 - أضف 50 cm³ من هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز 1.0 mol dm⁻³ (له درجة الحرارة نفسها) إلى الحمض في الكأس.
 - حرك مزيج التفاعل بميزان الحرارة وسجل اعلى درجة حرارة. في هذه التجربة تنتقل معظم كمية الحرارة إلى المحلول لأن كأس البوليستيرين عازل حراري جيد. تبرد المحلول الدافئ لا يشكل مشكلة كبيرة: التفاعل سريع ولذلك تبلغ درجة الحرارة قيمتها العظمى

عند إجراء التجارب في القياسات المسعرية نستعمل كميات معلومة من المواد المتفاعلة وحجوم معلومة من السوائل. ونقيس أيضاً تغير درجة حرارة السائل في المسعر عند حدوث التفاعل. يجب أن تكون دقة ميزان الحرارة 0.1 أو 0.2 درجة مئوية. يعتمد قياس كمية الحرارة على حقيقة أن كل 4.18J من الطاقة تلزم لرفع درجة حرارة 1g من الماء درجة سلمية واحدة. الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة 1g من سائل درجة سلمية واحدة تدعى **السعة الحرارية النوعية c**، للسائل. وعليه تكون السعة الحرارية النوعية $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ تعطى الطاقة المنتقلة على شكل حرارة (تغير الانتالبية) بالعلاقة التالية:

$$q = mc\Delta T$$

حيث q هي الطاقة المنتقلة مقدرة بالجول

m كتلة الماء مقدرة بالغرام

c السعة الحرارية النوعية مقدرة بـ $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

ΔT التغير في درجة الحرارة السليزية

- بما أن 1 cm³ من الماء يزن 1g يمكن، في المعادلة، استبدال حجم الماء مقدراً بالسم³ بكتلة الماء مقدرة بالغرام. المحاليل المائية للحموض والقلويات والأملاح يفترض لحد كبير انها ماء. مع المحاليل نقوم بالافتراضات التالية:
- 1 cm³ من المحلول له كتلة تساوي 1g
 - للمحلول المائي السعة الحرارية النوعية نفسها للماء.

تغير انتالبية الذوبان تجريبياً

يمكن إيجاد تغير انتالبية ذوبان هيدروكسيد الصوديوم باستعمال كأس من البوليسستيرين مسعراً. نستعمل كمية معلومة من المذاب والمذيب الموجود بكمية زائدة للتأكد من ذوبان كل المذاب. أسلوب العمل هو التالي:

- 1- وزن كأس البوليسستيرين الفارغ.
- 2- اسكب 100cm^3 من الماء في الكأس ثم زن الكأس مع الماء.
- 3- سجل درجة الحرارة لدى ثباتها باستعمال ميزان حرارة بدقة 0.2°C
- 4- أضف قليلاً من حبيبات هيدروكسيد الصوديوم (مادة أكالة مخرشة) المحفوظة في شروط جافة.
- 5- حافظ على تحريك المزيج باستمرار باستعمال ميزان الحرارة وسجل درجة الحرارة في فترات زمنية ثابتة، مثلاً كل 20 ثانية.
- 6- استمر بتسجيل درجة الحرارة لخمس دقائق بعد وصول درجة الحرارة إلى حدها الأعظمي.
- 7- زن الكأس مع محتوياته لحساب كتلة هيدروكسيد الصوديوم المذابة

النتائج والحسابات

كتلة كأس البوليسستيرين = 23.00g
 كتلة كأس البوليسستيرين + الماء = 123.45g
 كتلة الماء = 100.45g
 كتلة الكأس + الماء + هيدروكسيد الصوديوم = 124.95g
 كتلة هيدروكسيد الصوديوم المذابة = 1.5g
 حرارة الماء البدائية = 18.0°C
 حرارة الماء النهائية = 21.6°C
 ارتفاع درجة الحرارة = 3.6°C
 من النتائج يكون 1.5g من هيدروكسيد الصوديوم مذاباً في 100.45cm^3 (100.45g) من الماء. وينتج عن ذلك ارتفاع في درجة الحرارة مقداره 3.6°C

الطاقة المنقولة = كتلة الماء × السعة الحرارية النوعية × تغير درجة الحرارة
 بشكل حراري

(J)	(g)	$\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$	(°C)
1511.57 J	100.45	4.18	3.6

(الجواب مقرب إلى رقمين معنويين)
 1.5g من هيدروكسيد الصوديوم حرر 1.5kJ من الطاقة عند الانحلال.

1 مول من هيدروكسيد الصوديوم ($M_r = 40\text{Jmol}^{-1}$) حرر

$$\Delta H_{\text{sol}} = -40\text{ kJmol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{sol}} = -40\text{ kJmol}^{-1}$$

قبل أن يحدث الكثير من التبرد للمحلول الدافئ. مع ذلك تبقى هناك كمية ضائعة من الحرارة في الهواء وميزان الحرارة وهذا يجعل النتيجة تبدو أقل نشرًا» للحرارة من القيمة المذكورة في الكتب المرجعية وهي -57.1kJmol^{-1}

النتائج والحسابات

السعة الحرارية النوعية $= 4.18\text{Jg}^{-1}\text{C}^{-1}$ (بافتراض أن السعة الحرارية النوعية للمحلول هي السعة الحرارية النوعية نفسها للماء)

درجة الحرارة البدائية للمحلول المتفاعل = 21.3°C

درجة الحرارة النهائية للمحلول الناتج = 27.8°C

ارتفاع درجة الحرارة = 6.5°C

استعمل العلاقة $mc\Delta T$

كمية الطاقة الحرارية المتحررة = $100 \times 4.18 \times 6.5 = 2717\text{J}$

في البداية يحوي مزيج التفاعل 50cm^3 من حمض كلور الماء ذي التركيز 1.0mol dm^{-3} و 50cm^3 من هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز 1.0mol dm^{-3} .
 يحسب عدد المولات لكل منهما (وكذلك بالنسبة للماء المتشكل) كما يلي:

$$\frac{\text{التركيز} \times \text{الحجم (cm}^3\text{)}}{1000} = \frac{1.0 \times 50}{1000} = 0.050\text{mol}$$

وعليه فإن 2717J من الطاقة حررت من 0.050 مول من الحمض. ولذلك من أجل مول واحد من الحمض (مشكلاً مولاً واحداً من الماء) الطاقة المتحررة هي:
 $\frac{2717}{0.050} = -54340\text{Jmol}^{-1} = -54\text{KJmol}^{-1}$
 (مقربة إلى رقمين معنويين). الإشارة السالبة تُظهر أن التفاعل ناشئ للحرارة

اختبر معلوماتك

5 فسر لماذا لا يكون تغير انتالبية التعديل لمول واحد من حمض الكبريت H_2SO_4 هو تغير انتالبية التعديل المعيارية.

- الطريقة هي :
- 1- زن المصباح الكحولي الحاوي على البروبان-1- ول. غطاء المصباح يجب أن يبقى موضوعاً على المصباح عندما لا يكون المصباح مشتعلاً لتجنب تبخر الوقود.
 - 2- صب 100 cm^3 (100 g) من الماء في المسعر. من أجل دقة أكبر يجب أن يعين وزنه.
 - 3- حرك الماء وسجل درجة حرارته باستعمال ميزان حرارة بقراءة دقتها لا تقل عن 0.1°C .

- 4- ضع المصباح الكحولي تحت المسعر. أبعد الغطاء وأشعل الفتيل. يجب أن يحكم طول الفتيل مسبقاً بحيث لا تحترق مادة الفتيل وأن اللهب يلامس أسفل المسعر فقط.
- 5- استمر بتحريك الماء بميزان الحرارة حتى يصل ارتفاع درجة الحرارة إلى نحو 10°C . سجل هذه الدرجة.
- 6- أبعد المصباح الكحولي. ضع الغطاء عليه وقم بوزنه.

النتائج والحسابات:

لإيجاد تغير انتالبية الاحتراق نحتاج لمعرفة:

- كتلة الوقود المحترق.
- ارتفاع درجة حرارة الماء.
- كتلة الماء.

• الكتلة المولية للوقود (بروبان-1- ول)

كتلة الماء = 100g

كتلة المصباح الكحولي والبروبان-1- ول في البداية = 86.27g

كتلة المصباح الكحولي والبروبان-1- ول في النهاية = 86.06g

كتلة البروبان-1- ول المحترق = 0.21g

درجة حرارة الماء البدائية = 20.2°C

درجة حرارة الماء النهائية = 30.9°C

ارتفاع درجة حرارة الماء = 10.7°C

استعمال العلاقة $q = mc\Delta T$ (كتلة الماء \times السعة الحرارية النوعية

للماء \times الارتفاع في درجة الحرارة)

الطاقة المنطلقة باحتراق 0.21g من البروبانول

$$100 \times 4.18 \times 10.7 = 4472.6 \text{ J}$$

كتلة 1 مول من البروبان-1- ول هي 60g وعليه فإن الطاقة

المنطلقة من حرق 60g من البروبان-1- ول هي $4472.6 \times \frac{60}{0.21}$

$$= 1277885.7 \text{ J mol}^{-1} = 1300 \text{ KJ mol}^{-1}$$

(مقرب إلى رقمين معنويين) وهذا أقل بكثير من القيمة المنشورة التي تساوي 2021 KJ mol^{-1} وهذا يعود إلى ضياع جزء من الحرارة إلى الوسط المحيط.

في هذه التجربة نفترض أن السعة الحرارية النوعية للمحلول مساوية للسعة الحرارية النوعية للماء. بالإضافة إلى ذلك يمكن أن تؤخذ الضياعات الحرارية بالحسبان لأن ذوبان هيدروكسيد الصوديوم يستغرق بعض الوقت. هذا يعني أن مزيج التفاعل له مرحلة تبريد أطول.

اختبر معلوماتك

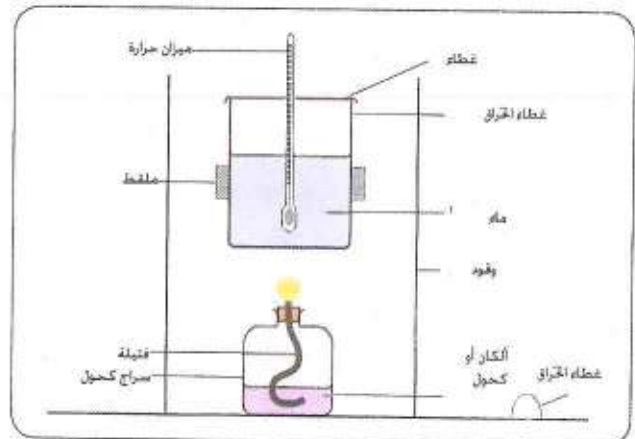
6 أضاف طالب 10 g (0.25 mol) من هيدروكسيد الصوديوم إلى 40 cm^3 من الماء لتحضير محلول مركز. ذابت كل كمية هيدروكسيد الصوديوم. قاس أعلى درجة حرارة بلغها. افترض أن هذه النتائج ستعطي قيمة دقيقة لتغير انتالبية الذوبان المعيارية. أعط سببين لماذا كان مخطئاً.

إيجاد تغير انتالبية الاحتراق

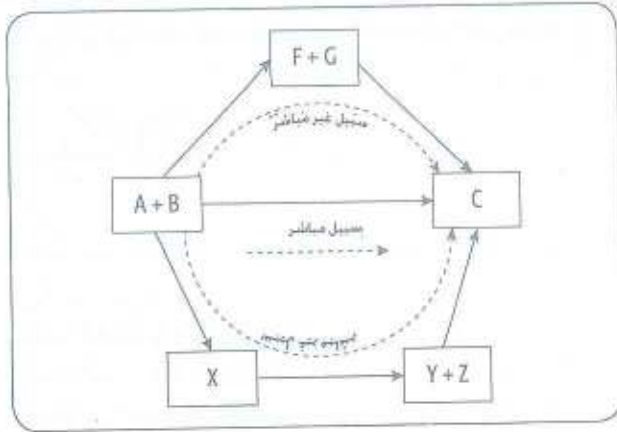
تجربة: تغير انتالبية احتراق

البروبان-1- ول

يمكننا إيجاد تغير انتالبية الاحتراق بحرق كتلة معلومة من المادة واستعمال الحرارة المنطلقة لرفع درجة حرارة كتلة معلومة من الماء. يتألف الجهاز المستعمل لهذا الغرض من مصباح كحولي ومسعر معدني (الشكل 6.6)



الشكل 6.6 جهاز بسيط يستعمل لإيجاد تغير انتالبية الاحتراق لوقود.



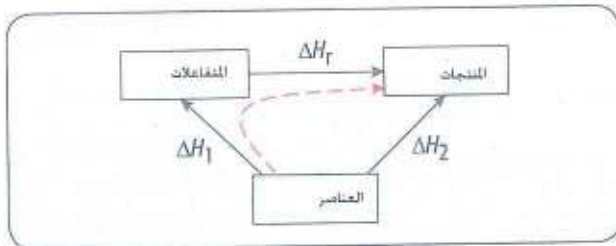
الشكل 7.6 تغير الانتالبية له القيمة نفسها بغض النظر عن الطريق المتبع.

يخبرنا قانون هس أن تغير الانتالبية للتفاعل من أجل الطريق المباشر له القيمة نفسها من أجل الطريق غير المباشر. ليس مهماً عدد المراحل الموجودة في الطريق غير المباشر، فهذا لا يمنع استعمال قانون هس.

يمكننا استعمال قانون هس لحساب تغيرات الانتالبية التي لا نستطيع إيجادها تجريبياً باستعمال قياس كمية الحرارة. على سبيل المثال، تغير انتالبية تشكل البروبان لا يمكن إيجادها بتجربة مباشرة لأن الهيدروجين لا يتفاعل مع الكربون تحت الشروط المعيارية.

تغير انتالبية تفاعل من تغيرات انتالبية التشكل

بإمكاننا حساب تغيرات انتالبية تفاعل باستعمال نمط دورة الانتالبية الظاهرة في الشكل 8.6



الشكل 8.6 دورة انتالبية لحساب تغير الانتالبية لتفاعل. يظهر الخط للنقط الطريق غير المباشر (مرحلتان).

نستعمل تغيرات انتالبية التشكل للمواد المتفاعلة والناجثة لحساب تغيرات انتالبية التفاعل. نأخذ بالحسبان اتجاهات الأسهم لإيجاد طريق مرحلة واحدة (مباشرة).

اختبر معلوماتك

7 حسب أحد الطلاب تغير الانتالبية المعيارية لاحتراق الكحول الإيثيلي $\Delta H_c^\theta (C_2H_5OH)$ بقياس كمية الحرارة فكانت -870 KJ mol^{-1} . القيمة حسب المستور هي $-1367 \text{ KJ mol}^{-1}$ ففسر الفرق بين القيمتين.

5.6 قانون هس

انحفاظ الطاقة

ينص قانون انحفاظ الطاقة على أن «الطاقة لا تخلق ولا تفنى» يدعى هذا القانون الأول في الترموديناميك.

ينطبق هذا القانون أيضاً على التفاعلات الكيميائية. كمية الطاقة الكلية للمواد الكيميائية وما يحيط بها يجب أن تبقى ثابتة. في عام 1840 طبق العالم الألماني هس قانون انحفاظ الطاقة على تغيرات الانتالبية.

ينص قانون هس أن تغير الانتالبية الكلي في تفاعل كيميائي يكون مستقلاً عن الطريق الذي تسلكه المواد الكيميائية طالما أن الشروط الابتدائية والنهائية تبقى نفسها.

الحقيقة

أحد أوائل الأشخاص الذين اقترحوا «آلة دائمة الحركة» كان Bhaskara من الهند، الذي وصف دولاباً يمكنه الدوران للأبد. ما زال الناس يحاولون صنع «حركة دائمة». مع أن ذلك يتناقض مع قانون انحفاظ الطاقة.

دورات الانتالبية

يمكننا إيضاح قانون هس برسم دورات الانتالبية (دورات هس). في الشكل 7.6 نتحد المواد المتفاعلة A و B مباشرة لتشكيل C. هذاهو الطريق المباشر. يوضح الشكل طريقين آخرين غير مباشرين. أحد الطريقين لتحويل A+B إلى C هو تحويل A+B إلى مواد أخرى F+G (مركبات متوسطة)، والتي تتحد بعد ذلك لتشكيل C.

باستعمال قانون هس

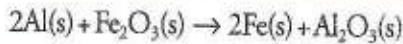
$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \Delta H_f + \Delta H_i \\ \Delta H_f^\circ [\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] + \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] + \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] \\ &= 2\Delta H_f^\circ [\text{NaHCO}_3(\text{s})] + \Delta H_i \\ (-1130.7) + (-393.5) + (-285.8) &= 2(-950.8) + \Delta H_i \\ -1810.0 &= -1901.6 + \Delta H_i \\ \text{So } \Delta H_i^\circ &= (-1810.0) - (-1901.6) \\ &= +91.6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (for the equation shown)}\end{aligned}$$

ملاحظة:

- أ. إن قيمة $\Delta H_f^\circ \text{NaHCO}_3(\text{s})$ مضروبة بالرقم 2 لأن 2 مول من NaHCO_3 تظهر في المعادلة.
- ب. تضاف قيم $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})]$ ، $\Delta H_f^\circ [\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})]$ ، $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$ إلى بعضها لإعطاء قيمة ΔH_2 بجدر الانتباه إلى أن بعض القيم يمكن أن تكون موجبة وبعضها سالبة.

اختبر معلوماتك

8. أ. ارسم دورة انتالبية لحساب ΔH_f° من أجل التفاعل:



ب. احسب ΔH_f° باستعمال المعلومات التالية:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ [\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})] &= -824.2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ [\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})] &= -1675.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

إيجاد تغير انتالبية التشكل من تغيرات انتالبية الاحتراق

يمكننا أن نحسب تغيرات انتالبية التشكل للعديد من المركبات باستعمال نمط دورة الانتالبية المبينة في الشكل 10.6 نستعمل تغير انتالبية الاحتراق للمواد المتفاعلة والناجئة لحساب تغيرات انتالبية التشكل. عندما نأخذ بالحسبان اتجاه

وطريق من مرحلتين (غير مباشر). عند استعمال قانون هس نجد أن:

$$\Delta H_2 = H_1 + H_2$$

طريق غير مباشر طريق مباشر

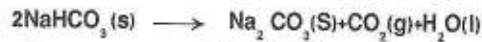
$$\Delta H_i = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

لحساب تغير الانتالبية لتفاعل باستعمال هذا النوع من دورة الانتالبية نتبع مايلي:

- اكتب المعادلة الموازنة في الأعلى.
- ارسم الدورة وفيها العناصر في الأسفل.
- ارسم كل الأسهم وتأكد إنها تذهب بالاتجاهات الصحيحة.
- طبق قانون هس أخذاً بالحسبان عدد الجزئيات الغرامية لكل من المواد المتفاعلة و الناجئة .
- إذا كان هناك 3 جزئيات غرامية من أحد النواتج مثلاً 3CO_2 ، يجب أن تضرب تغير انتالبية التشكل بالعدد 3. تذكر أيضاً أن تغير انتالبية التشكل المعيارية لعنصر في حالته المعيارية يساوي الصفر.

مثال محلول

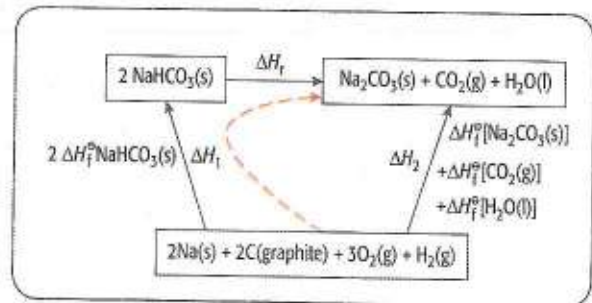
احسب تغير الانتالبية المعيارية للتفاعل:



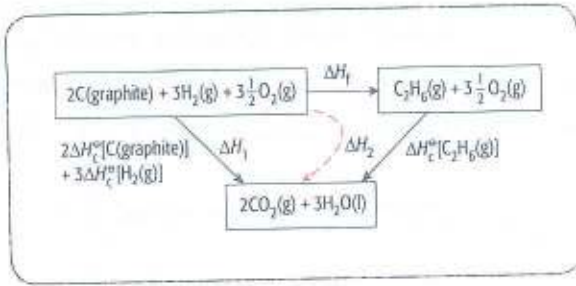
تغيرات انتالبية التشكل للمواد في المعادلة هي:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ [\text{NaHCO}_3(\text{s})] &= -950.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ [\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})] &= -1130.7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] &= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O}(\text{l})] &= -285.8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

دورة الانتالبية تظهر في الشكل 9.6



الشكل 9.6 دورة الانتالبية في تفكك كربونات الصوديوم الحمضية. يظهر الخط المنقط طريق المرحلتين باستعمال قانون هس



الشكل 11.6 دورة الانتالبية لإيجاد تغير انتالبية التشكل للإيثان باستعمال تغيرات انتالبية الاحتراق. يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين

باستعمال قانون هس

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \Delta H_f + \Delta H_2 \\ 2(-393.5) + 3(-285.8) &= \Delta H_f + (-1559.7) \\ -1644.4 &= \Delta H_f + (-1559.7) \\ \text{So } \Delta H_f &= -1644.4 - (-1559.7) = -84.7 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

اختبر معلوماتك

9 ارسـم دورة الانتالبية لحساب تغير انتالبية التشكل للكحول الإيثيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. باستعمال تغيرات انتالبية الاحتراق.

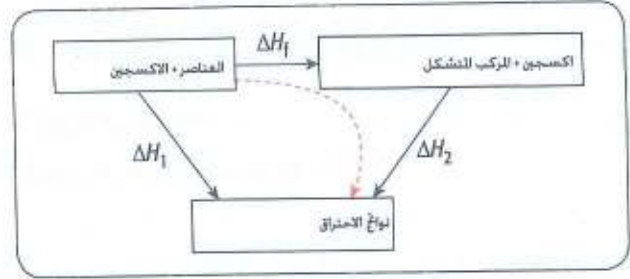
b احسب قيمة $\Delta H_f^\circ[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})]$

باستعمال المعلومات التالية:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ[\text{C}(\text{graphite})] &= -393.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ[\text{H}_2(\text{g})] &= -285.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_f^\circ[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})] &= -1367.3 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

حساب تغير انتالبية إمالة ملح لأمائي

خوي الأملاح المميهة مثل كبريتات النحاس $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ جزئيات ماء خيط بأيوناتها. ومن الصعوبة بمكان قياس تغير الانتالبية عندما يتحول ملح لا مائي مثل نيو كبريتات الصوديوم إلى الحال المميهة



الشكل 10.6 دورة الانتالبية لحساب تغير انتالبية التشكل من تغيرات انتالبية الاحتراق. يظهر الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

الأسهم لإيجاد طريق من مرحلة واحدة (مباشرة) ومن مرحلتين (غير مباشرة). ونستعمل قانون هس نجد أن:

$$\Delta H_1 = \Delta H_f + \Delta H_2$$

طريق من مرحلتين طريق مباشر

$$\Delta H_f = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad \text{ومنه}$$

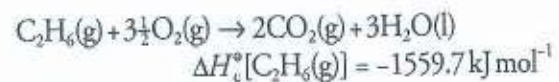
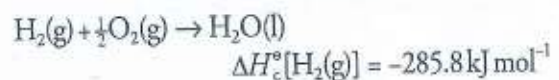
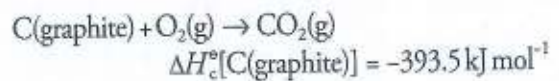
لحساب تغير انتالبية التشكل باستعمال هذا النمط من الدورات:

- اكتب في الأعلى معادلة تغير انتالبية التشكل. أضف الأكسجين إلى كل جهة من المعادلة لموازنة تفاعلات الاحتراق.
- ارسـم الدورة مع وجود نواجـ الاحتراق في الأسفل.
- ارسـم كل الأسهم. وتأكد من أنها تذهب بالاتجاه الصحيح.
- طبق قانون هس. أخذاً بالحسبان عدد المولات لكل من المواد المتفاعلة والنواجـ.

مثال محلول

2 احسب تغير انتالبية التشكل المعياري للإيثان C_2H_6 .

تغيرات انتالبية الاحتراق ذات الصلة هي:



دورة الانتالبية تظهر في الشكل 11.6

6.6 طاقات الروابط وتغيرات

الانتالبية

كسر الرابطة وصنعها

تعود تغيرات الانتالبية إلى كسر روابط وتشكيلها. يحتاج كسر الروابط إلى طاقة للتغلب على قوى التجاذب التي تضم الذرات إلى بعضها البعض. وتحرر الطاقة عندما تتشكل روابط جديدة. كسر الرابطة ماص للحرارة وتشكيل الرابطة ناشر للحرارة.

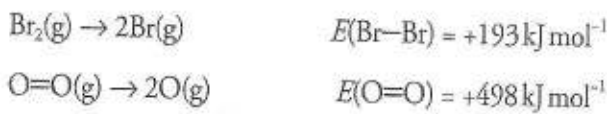
• إذا كانت الطاقة اللازمة لكسر الروابط أقل من الطاقة المتحررة عند تشكل روابط جديدة فإن التفاعل سيطلق طاقة ويكون التفاعل ناشراً للحرارة.

• إذا كانت الطاقة اللازمة لكسر الروابط أكبر من الطاقة المتحررة عند تشكل روابط جديدة فإن التفاعل سيمتص طاقة ويكون التفاعل ماصاً للحرارة.

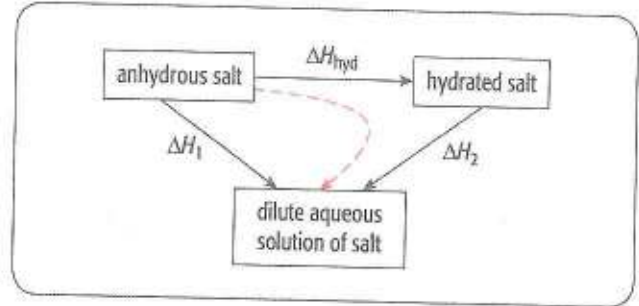
يمكننا رسم مخططات سويات الانتالبية (مسار التفاعل) لإظهار هذه التغيرات (الشكل 14.6) في الحقيقة، ليست كل الروابط تكسر ثم يعاد تشكيلها خلال التفاعل. في معظم التفاعلات تكسر بعض الروابط فقط ثم تتشكل روابط جديدة في تسلسل نوعي. يدعى الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لكسر بعض الروابط في مركب حتى يبدأ التفاعل طاقة التنشيط (انظر الصفحة 155)

طاقة الرابطة

تدعى كمية الطاقة اللازمة لكسر رابطة تشاركية معينة طاقة تفارق الرابطة. ندعوها أحياناً طاقة الرابطة أو انتالبية الرابطة. إن رمز طاقة الرابطة هو E . نضع نوع الرابطة المكسورة ضمن قوسين بعد الرمز. وعليه فإن $E(\text{C-H})$ تعود إلى طاقة الرابطة لمول من الروابط الأحادية بين ذرات الكربون والهيدروجين. تعود طاقة الرابطة من أجل روابط ثنائية أو ثلاثية إلى مول واحد من روابط ثنائية أو ثلاثية. فيما يلي مثالان لمعادلتين يخصصان طاقات الروابط:

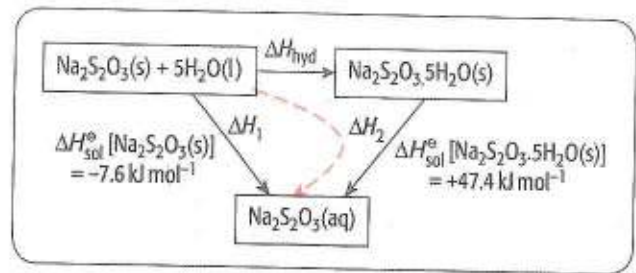


مع ذلك يمكننا استعمال دورة الانتالبية لحساب ذلك. نستعمل تغيرات انتالبية الذوبان المعيارية لإتمام دورة الانتالبية (الشكل 12.6)



الشكل: 12.6 دورة الانتالبية لحساب تغير انتالبية الاماهة لمح لا مائي. يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

يعرض الشكل 13.6 دورة الانتالبية لحساب انتالبية الاماهة لنيو كبريتات الصوديوم اللامائي



الشكل: 13.6 دورة الانتالبية لحساب تغير الانتالبية عند تميه نيو كبريتات الصوديوم اللامائي. يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

باستعمال قانون هس

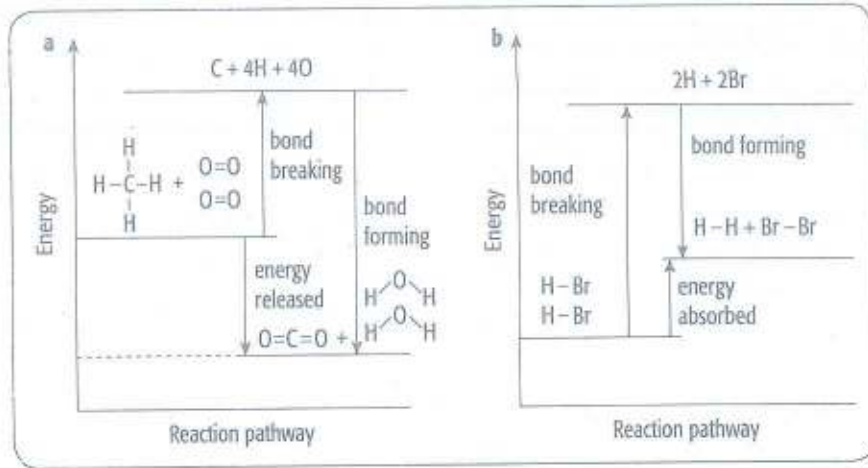
$$\Delta H_1 = \Delta H_{\text{hyd}} + \Delta H_2$$

$$(-7.6) = \Delta H_{\text{hyd}} + (+47.4)$$

$$\text{So } \Delta H_{\text{hyd}} = (-7.6) - (+47.4) = -55.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

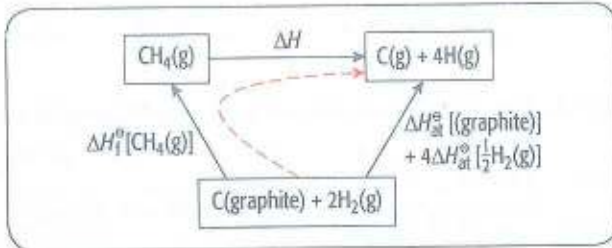
اختبر معلوماتك

10 اقترح لماذا يكون صعباً قياس تغير الانتالبية مباشرة عند تحويل ملح لا مائي إلى ملح مائي



الشكل 14.6 a مخطط سوية الطاقة يظهر كسر الرابطة وتشكيل الرابطة في احتراق الميثان (ناشر للحرارة).
b مخطط سوية الطاقة يظهر كسر الرابطة وتشكيل الرابطة في تفكك بروميد الهيدروجين (اماص للحرارة).

وذلك بقسمة قيمة ΔH على الخطوط على (4) لأنه توجد أربع روابط C-H في جزيئة الميثان.



الشكل 15.6 دورة الانتالبية لإيجاد طاقة الرابطة الوسطية للرابطة C-H. يمثل الخط المنقط الطريق من مرحلتين.

اختبر معلوماتك

11 استعمل المعلومات في الشكل 15.6 والمعلومات الواردة أدناه لإظهار أن طاقة الرابطة الوسطية للرابطة C-H هي

$$\begin{aligned} 415.9 \text{ kJ mol}^{-1}. \\ \Delta H_f^\circ[\text{CH}_4] &= -74.8 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_{at}^\circ[\frac{1}{2}\text{H}_2] &= +218 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta H_{at}^\circ[\text{C}(\text{graphite})] &= +716.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

حساب تغيرات الانتالبية باستعمال طاقات الروابط

يمكننا استعمال انتالبيات الروابط لحساب تغير انتالبية تفاعل لا يمكننا قياسه بشكل مباشر.

إن قيم طاقات الروابط هي دوماً موجبة لأنها تمثل الروابط عند كسرها.

عندما تتشكل روابط جديدة فإن الطاقة المتحررة تساوي كمية الطاقة الممتصة عند كسر الرابطة من النوع ذاته، وعليه فإن تشكل جزيئات الأكسجين من ذرات الأكسجين يكون:



طاقة الرابطة الوسطية

تتأثر طاقة الرابطة بالذرات الأخرى في الجزيئة. فالرابطة O-H في الماء لها قيمة تختلف قليلاً عن طاقة الرابطة O-H في الكحول الإيثيلي، في الكحول الإيثيلي يرتبط الأكسجين بذرة كربون وليس بذرة هيدروجين أخرى. فالرابطة O-H موجودة في بيئة مختلفة.

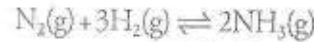
فالروابط المتماثلة في الجزيئات التي لها نوعان أو أكثر من الرابطة تملك طاقات روابط مختلفة عندما نقيسها. يلزم طاقة أكبر لكسر الرابطة الأولى O-H في الماء مما يلزم لكسر الثانية.

لهذه الأسباب نستعمل **طاقة الروابط الوسطية** مأخوذة من عدد من الروابط من النوع نفسه لكن في بيئات مختلفة.

لا نستطيع دوماً إيجاد قيمة طاقات الروابط مباشرة، لذلك يجب أن نستعمل دورة الانتالبية. يمكن إيجاد طاقة الرابطة الوسطى للرابطة C-H في الميثان باستعمال تغيرات الانتالبية لتبريد الكربون والهيدروجين إلى ذرات و باستعمال تغير انتالبية احتراق الميثان أو تشكله.

دورة الانتالبية لحساب طاقة الرابطة الوسطية للرابطة C-H موضح بالشكل 6.15. يمكن باستعمال دورة الانتالبية الموضحة بالشكل 15.6 إيجاد طاقة الرابطة الوسطية للرابطة C-H في الميثان.

مثلاً، التفاعل في طريقة هابر
(انظر الصفحة 142)



يعرض الشكل 16.6 دورة الانتالبية لهذا التفاعل
طاقات الروابط ذات الصلة هي :

$$E(\text{N}\equiv\text{N}) = 945 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{N}-\text{H}) = 391 \text{ kJ mol}^{-1}$$

لاحظ في هذه الحسابات أنه :

* تنكسر رابطة ثلاثية واحدة في النيتروجين

* تنكسر ثلاث روابط أحادية في الهيدروجين

* تتشكل ست روابط أحادية N-H في الأمونيا (لأن لكل من
جزيئي الأمونيا ثلاث روابط N-H)

* قيم كسر الروابط موجبة لأنها ماصة للحرارة ، وقيم تشكل
الروابط هي سالبة لأنها ناشرة للحرارة.

من دورة الانتالبية في الشكل 16.6

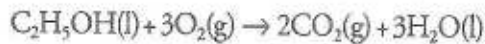
$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

ΔH_f = تغير الانتالبية في كسر الروابط + تغير الانتالبية في تشكل
الروابط

$$\Delta H_f = 2253 + (-2346) = -93 \text{ kJ mol}^{-1}$$

اختبر معلوماتك

12 معادلة احتراق الكحول الإيثيلي هي :



a أعد كتابة المعادلة لإظهار كل الروابط في المتفاعلات والمنتجات.

b استعمل طاقات الروابط التالية (مقدرة بالوحدة kJ mol^{-1})
لحساب قيمة تغير الانتالبية المعيارية لهذا التفاعل:

$$E(\text{C}-\text{C}) = +347$$

$$E(\text{C}-\text{H}) = +410$$

$$E(\text{C}-\text{O}) = +336$$

$$E(\text{O}=\text{O}) = +496$$

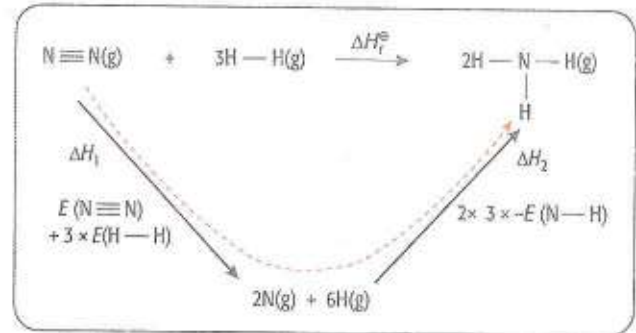
$$E(\text{C}=\text{O}) = +805$$

$$E(\text{O}-\text{H}) = +465$$

c إن تغير انتالبية الاحتراق المعيارية للكحول الإيثيلي هي

$$-1367.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

اقترح لماذا تختلف هذه القيمة عن القيمة الناتجة عن استعمال
طاقة الروابط.



16.6 دورة الانتالبية لتشكل الأمونيا يمثل الخط المنقط الطريق من
مرحلتين.

وقد يكون من الأسهل عرض الحسابات كصفحة موازنة كما يظهر
فيما يلي :

روابط مكسورة ΔH_1 (kJ)	روابط متشكلة ΔH_2 (kJ)
$1 \times \text{N}\equiv\text{N} = 1 \times 945 = 945$	$6 \times \text{N}-\text{H} = 6 \times 391$
$3 \times \text{H}-\text{H} = 3 \times 436 = 1308$	
total = +2253	total = -2346

خلاصة

- عند حصول تفاعل كيميائي، تنتقل الطاقة إلى الوسط المحيط أو منه.
- في التفاعل الناشئ للحرارة، تنتقل الحرارة إلى الوسط المحيط ولذلك تكون طاقة منتجات التفاعل أقل من طاقة المواد المتفاعلة. وفي التفاعلات الماصة للحرارة، تمتص الحرارة من الوسط المحيط ولذلك تكون طاقة المنتجات أكبر من طاقة المواد المتفاعلات.
- التغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى تسخين أو تبريد تدعى تغيرات الانتالبية (ΔH)
- تغيرات الانتالبية الناشئة للحرارة تظهر بقيم سالبة (-)
- تغيرات الانتالبية الماصة للحرارة تظهر بقيم موجبة (+)
- تقارن تغيرات الانتالبية المعيارية تحت الشروط المعيارية من الضغط، 10^5 Pa (100 kPa) ودرجة الحرارة، 298 K (25°C)
- يمكن حساب تغير الانتالبية تجريبياً باستعمال العلاقة:
- $q = mc\Delta T$ حيث q = كمية الحرارة، m = كتلة السائل \times السعة الحرارية النوعية \times تغير درجة الحرارة
- تغير انتالبية التشكل المعيارية (ΔH_f°) هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من مادة من مركب ابتدائي من عناصره تحت الشروط المعيارية.
- تغير انتالبية الاحتراق المعيارية (ΔH_c°) هو تغير الانتالبية عندما يحترق مول واحد من مادة في زيادة من الأكسجين تحت الشروط المعيارية
- تغير انتالبية التبريد المعيارية (ΔH_{et}°) هو تغير الانتالبية عندما يتشكل مول واحد من ذرات غازية من العنصر في حالته المعيارية تحت شروط معيارية.
- تغيرات انتالبية الاماهة والذوبان المعيارية يمكن تعريفها بدلالة تفاعل مول واحد من مركب معين بشكل تام.
- تغير انتالبية التعديل المعيارية يمكن تعريفه بدلالة تشكل مول واحد من الماء عندما تتفاعل أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيل
- ينص قانون هس أن تغير الانتالبية الكلي من أجل تفاعل ما يكون مستقلاً عن الطريق الذي يسلكه التفاعل.
- يمكن استعمال قانون هس لحساب تغيرات الانتالبية لتفاعل لا يحدث بشكل مباشر أو لا يمكن إيجاده بالتجربة.
- يمكن استعمال قانون هس لحساب تغيرات الانتالبية لتفاعل باستعمال تغيرات انتالبية التشكل للمتفاعلات والمنتجات.
- يمكن استعمال قانون هس لحساب تغير انتالبية التشكل لمركب باستعمال تغيرات انتالبية الاحتراق للمتفاعلات والمنتجات.
- كسر الروابط ماص للحرارة، وتشكيل الروابط ناشئ للحرارة.
- طاقة الرابطة هي قياس للطاقة اللازمة لكسر رابطة تشاركية.
- تستعمل غالباً طاقة الرابطة الوسطية لأن قوة الرابطة بين نوعين معينين من الذرات تختلف بعض الشيء في المركبات المختلفة.
- يمكن استعمال قانون هس لحساب تغير انتالبية تفاعل باستعمال طاقة الرابطة الوسطية للمتفاعلات والمنتجات.

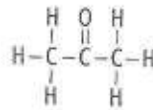
أسئلة نهاية الفصل

1. يتفكك نترات النحاس (II) بالتسخين. التفاعل ماص للحرارة

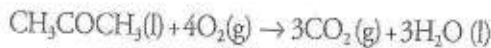


- ب. ارسم مخطط مستويات الانثالبية (مخطط سيماء التفاعل) لهذا التفاعل
ج. ارسم مخطط دورة الانثالبية لحساب تغير الانثالبية المعياري لهذا التفاعل. مستعملًا تغيرات انتالبية التشكل
د. احسب تغير انتالبية هذا التفاعل مستعملًا تغيرات انتالبية التشكل التالية:
 $\Delta H_f^\circ [\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{s})] = -302.9 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ [\text{CuO}(\text{s})] = -157.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
 $\Delta H_f^\circ [\text{NO}_2(\text{g})] = +33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
هـ. كبريتات النحاس (II) ذوابة في الماء. حلّ طالب 25.0 غ من كبريتات النحاس (II) في 100 cm³ من الماء في كأس من البوليستيرين مع التحريك طيلة الوقت. انخفضت درجة حرارة الماء بمقدار 2.9
أ. احسب تغير انتالبية الذوبان لكبريتات النحاس (II) (السعة الحرارية النوعية للماء هي $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, الكتلة المولية النسبية لكبريتات النحاس 249.7 g mol^{-1})
إ. اقترح مصدر واحد للخطأ في هذه التجربة وشرح كيف يؤثر الخطأ في النتائج

2. البروبانول هو سائل له البنية التالية:



معادلة الاحتراق الكامل للبروبانول هي:



أ. استخدم طاقات الروابط التالية (مقدرة بـ KJ mol^{-1}) لحساب تغير الانثالبية المعيارية لهذا التفاعل

$$\begin{aligned} E(\text{C}-\text{C}) &= +347 \\ E(\text{C}-\text{H}) &= +413 \\ E(\text{O}=\text{O}) &= +496 \\ E(\text{C}=\text{O}) &= +805 \\ E(\text{O}-\text{H}) &= +465 \end{aligned}$$

- ب. اقترح لماذا تكون الدقة أعلى باستعمال طاقات روابط ليست طاقة الروابط الوسطية في هذا الحساب.
ج. تغير انتالبية الاحتراق المعيارية للبروبانول هي $-1816.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ اقترح لماذا تختلف هذه القيمة عن القيمة التي يحصل عليها باستعمال طاقات الروابط
د. تغير انتالبية التشكل المعيارية للبروبانول هو -248 kJ mol^{-1}
أ. عرف الحد تغير انتالبية التشكل المعيارية
إ. اكتب المعادلة التي تصف تغير انتالبية التشكل المعيارية للبروبانول.
إ. فسر لماذا لا يمكن إيجاد تغير انتالبية التشكل للبروبانول بتجربة وحيدة

3. يحرق 240 cm^3 من الايثان (C_2H_6) بطريقة محكمة، أدى ذلك إلى رفع درجة حرارة 100 cm^3 من الماء مقدار 33.5°C (السعة الحرارية النوعية للماء $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ، مول واحد من جزيئات الغاز يشغل حجماً مقداره 24.0 dm^3 في درجة حرارة وضغط الغرفة (r.t.p))

أ. ماهو عدد مولات الايثان التي حُرقت؟

ب. احسب مقدار التغير الحراري في التجربة.

ج. احسب تغير انتالبية الاحتراق المولية للايثان. كماهي مقاسة في هذه التجربة.

د. استعمل القيم ادناه لحساب تغير الانتالبية المولية المعيارية للاحتراق التام للايثان:

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ه. اعط أسباباً محتملة للاختلاف بين النتيجةين.

4. أ. عرف تغير انتالبية الاحتراق المعيارية.

ب. عندما يحرق الفسفور الأحمر بالأكسجين يكون تغير الانتالبية $-2967 \text{ kJ mol}^{-1}$ ومن أجل الفسفور الأبيض يكون تغير الانتالبية يكون $-2984 \text{ kJ mol}^{-1}$ التفاعل الحاصل للفسفور من أجل كلا الشكلين للفسفور:



أ. استعمل هذه المعلومات لحساب تغير انتالبية التحول: $\text{P}_4(\text{أبيض}) \rightarrow \text{P}_4(\text{أحمر})$

ii. مثل هذه التغيرات على مخطط سيماء الانتالبية

5. أ. عرف تغير انتالبية التشكل المعيارية

ب. احسب تغير انتالبية التشكل المعيارية للميثان من تغيرات انتالبيات الاحتراق المعيارية التالية:

$$\text{carbon} = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{hydrogen} = -286 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{methane} = -891 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ج. احسب تغير انتالبية الاحتراق المعيارية للميثان باستعمال طاقة الروابط التالية:

$$E(\text{C}-\text{H}) = +412 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{O}=\text{O}) = +496 \text{ kJ mol}^{-1}$$

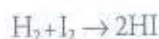
$$E(\text{C}=\text{O}) = +805 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{O}-\text{H}) = +463 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6. أ. عرف انتالبية الرابطة الوسطية

ب. استعمل انتالبية الرابطة الوسطية التالية لحساب قيمة تغيرات الانتالبية

للتفاعل:



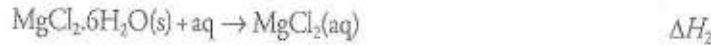
$$E(\text{H}-\text{H}) = +436 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E(\text{I}-\text{I}) = +151 \text{ kJ mol}^{-1}$$

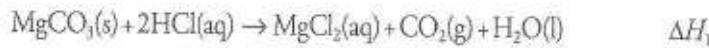
$$E(\text{H}-\text{I}) = +299 \text{ kJ mol}^{-1}$$

ج. مثل هذه التغيرات على مخطط سيماء الانتالبية

7. أ. عرف تغير انتالبية الذوبان
ب. بإعطاء تغير الانتالبية ΔH_1 و ΔH_2 الواردة أدناه،
أنشئ دورة هس التي يمكنك من إيجاد تغير الانتالبية ΔH للتفاعل:



8. أ. عرف تغير انتالبية التفاعل المعيارية
ب. بإعطاء تغير الانتالبية ΔH_1 و ΔH_2 الواردة أدناه،
أنشئ دورة هس التي يمكنك من إيجاد تغير الانتالبية ΔH للتفاعل:



9. في إحدى التجارب استعمل مصباح كحولي لتسخين 250 cm^3 من الماء بحرق الميثانول (CH_3OH)
(4 values: C = 12.0, H = 1.0, O = 16.0; specific heat capacity of water = $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$)

النتائج:

درجة حرارة الماء البدائية = 20.0°C

الكتلة البدائية للمصباح + الوقود = 248.8 g

درجة حرارة الماء النهائية = 43.5°C

الكتلة النهائية للمصباح + الوقود = 245.9 g

- أ. ماهو مقدار الطاقة التي انتقلت إلى الماء مقدرةً بالجول؟
ب. ماهو عدد مولات الوقود الذي احترق؟
ج. احسب من هذه النتائج قيمة تجريبية لتغير انتالبية الاحتراق للميثانول
د. اقترح ثلاثة أسباب لماذا جوابك أصغر كثيراً من انتالبية احتراق الميثانول المعيارية المقبولة

7 تفاعلات الريدوكس (أكسدة/إرجاع) والتحلل الكهربائي

الحصيلة التعليمية

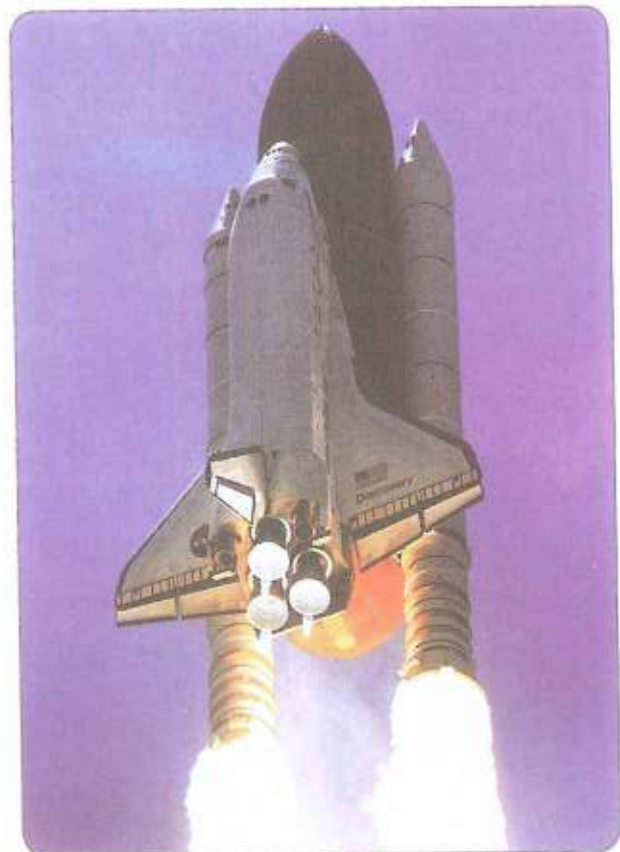
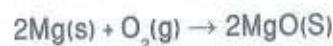
يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- وصف وتفسير عمليات الأكسدة والإرجاع بدلالة انتقال الإلكترون وأو تغيرات رقم الأكسدة (حال الأكسدة).

□ تفسير العمليات الصناعية، بما في ذلك تفاعلات المسرى في:
_ التحلل الكهربائي لحلول ملحي باستعمال خلية حجاب
_ استخلاص الألمنيوم من أكسيد الألمنيوم المصهور/ مزيج الكريوليت.
_ تنقية النحاس كهربيًا.

1.7 ما هو تفاعل الأكسدة/الإرجاع؟

تعرف الأكسدة ببساطة بأنها اكتساب عنصر للأكسجين. مثلاً، عندما يتفاعل المغنيزيوم مع الأكسجين، يتحد المغنيزيوم مع الأكسجين لتشكيل أكسيد المغنيزيوم. ويكون المغنيزيوم قد تأكسد.



الشكل 1.7 يحدث تفاعل أكسدة/إرجاع عند احتراق الوقود في صاروخ مكوك الفضاء.

ويعرف الإرجاع ببساطة بأنه فقد الأكسجين. عندما يتفاعل أكسيد النحاس (II) مع الهيدروجين، معادلة التفاعل هي:

$$\text{CuO(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{H}_2\text{O(l)}$$

يفقد أكسيد النحاس (II) أكسجينه. ويكون أكسيد النحاس (II) قد أرجع.

لكن إذا أمعنا النظر في معادلة تفاعل أكسيد النحاس/هيدروجين نجد أن عملية أكسدة حدث أيضاً. فالهيدروجين يكتسب أكسجين ليشكل ماءً، ويكون الهيدروجين قد تأكسد. نرى أن عملية الأكسدة وعملية الإرجاع قد حدثتا معاً.

الأكسدة والإرجاع حدثان معاً دوماً. ندعو التفاعلات التي يحدث فيها ذلك تفاعلات أكسدة/إرجاع. وهي تفاعلات مهمة جداً. فمثلاً، أحد تفاعلات الأكسدة والإرجاع - التركيب الضوئي - يزود كامل كوكب الأرض بالغذاء، ومثال آخر - التنفس - يبقينا أحياء. كلاهما تفاعلات أكسدة/إرجاع.

يمكننا أيضاً أن نعرف الإرجاع بأنه إضافة هيدروجين إلى مركب. والأكسدة بأنه انتزاع هيدروجين من مركب. يلاحظ هذا غالباً في تفاعلات المركبات العضوية (انظر الصفحة 233).

توجد طريقتان أخريان لمعرفة ما إذا كانت مادة قد تأكسدت أو أرجعت في تفاعل كيميائي:

- انتقال الكترون.
- تغيرات في رقم الأكسدة.

عندما يتفاعل الصوديوم مع الكلور

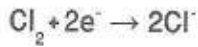
- تفقد كل ذرة صوديوم إلكترون واحد من الطبقة الإلكترونية السطحية. الأكسدة هي فقد الكترون. أي أن ذرات الصوديوم قد تأكسدت.



يظهر نصف المعادلة أن الصوديوم تأكسد . يقبل أيضاً أن تكتب نصف المعادلة على الشكل:

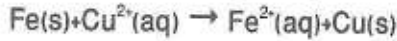


- تكتسب كل ذرة كلور الكترون واحد كي تكمل طبقتها الإلكترونية السطحية . الإرجاع هو اكتساب إلكترونات. أي أن ذرات الكلور قد أرجعت .



يظهر نصف المعادلة أن الكلور قد أرجع . يوجد ذرتان من الكلور في جزيئة الكلور. لذلك يكتسب الكترونان أثنان.

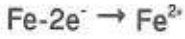
في مثال آخر يتفاعل الحديد مع أيونات النحاس (II), Cu^{2+} , في المحلول ليتشكل أيونات الحديد (II), Fe^{2+} , والنحاس.



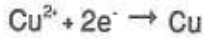
- تفقد كل ذرة حديد الكترونين لتشكل الأيون Fe^{2+} . ذرات الحديد قد تأكسدت .



من المقبول أيضاً كتابة نصف المعادلة على الشكل :



- كل أيون من النحاس (II) يكتسب الكترونين . أيونات النحاس قد أرجعت .



موازنة أنصاف المعادلات

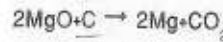
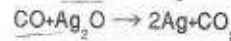
يمكننا بناء معادلة أيونية موازنة من نصفي معادلة بموازنة عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة ومن ثم الجمع بين نصفي المعادلتين. عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة في تفاعل أكسدة/إرجاع يجب أن يكون متساوياً.

الحقيقة

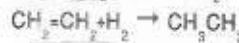
تفاعلات الأكسدة والإرجاع يمكن أن تكون مكلفة جداً. عملية الصدأ هي تفاعل أكسدة الذي يتلف نحو 20% من الحديد والفولاذ كل عام . الصدأ هو أكسيد الحديد (III) للميه. يتشكل هذا عندما يتفاعل الحديد مع الأكسجين بوجود الماء.

اختبر معلوماتك

1. a. في المعادلات التالية. عين أي المواد المتفاعلة قد تأكسد .



b. في كل من المعادلات التالية. عين أي المواد المتفاعلة قد أرجع .



2.7 تفاعلات الأكسدة/الإرجاع

وانتقال الإلكترونات

أنصاف المعادلات.

يمكن أن نوسع تعريفنا ليشمل التفاعلات الحاوية أيونات.

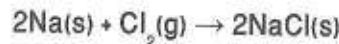
الأكسدة هي فقدان الإلكترونات

الإرجاع هو كسب الإلكترونات

فالأكسدة هي خسارة في حين أن الإرجاع هو ربح للإلكترونات.

يمكنك الاعتماد على التشابه المتعمد في أحرف الكلمتين الأولى والثانية ليساعدك على عدم نسيان تعريفي الأكسدة والإرجاع.

يتفاعل الصوديوم مع الكلور ليشكل المركب الأيوني كلوريد الصوديوم .

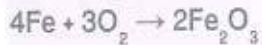
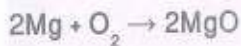
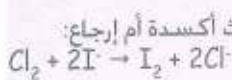


يمكننا قسمة هذا التفاعل إلى معادلتين منفصلتين. تظهر الأولى الأكسدة وتظهر الثانية الإرجاع .

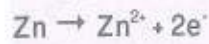
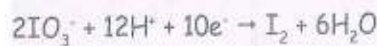
ندعو كلاً منهما نصف معادلة

اختبر معلوماتك

2 a أكتب نصفي معادلة للتفاعلات التالية . من أجل كل نصف معادلة بين إذا ما كان يحدث أكسدة أم إرجاع:



b يتفاعل معدن الزنك مع أيونات IO_3^- في محلول حمضي. اكتب معادلة أيونية موازنة لهذا التفاعل. باستعمال نصفي المعادلة أدناه :



3.7 أرقام الأكسدة

ماهي أرقام الأكسدة؟

يمكننا أن نوسع أكثر تعريفنا ليشمل الأكسدة والارجاع في التفاعلات التي تتضمن مركبات تشاركية. نتجز ذلك باستعمال أرقام الأكسدة (أرقام الأكسدة تدعى أيضاً حالات الأكسدة). رقم الأكسدة هو رقم يعطى لكل ذرة أو أيون في مركب يبين لنا درجة أكسدته. يمكن لرقم الأكسدة أن يكون موجباً أو سالباً أو صفراً. يجب أن تضاف الاشارات (+) أو (-) أيضاً.

الرقم الموجب الأكبر للأكسدة يعني أن الذرة أو الأيون هي أكثر تأكسدة. الرقم السالب الأكبر للأكسدة يعني أن الذرة أو الأيون هي أكثر ارجاعاً.

قواعد رقم الأكسدة

يمكننا إيجاد رقم الأكسدة لأي ذرة أو أيون باستعمال قواعد رقم الأكسدة. من المهم أن نلاحظ أن رقم الأكسدة يعود إلى ذرة منفردة في مركب.

1 رقم الأكسدة لأي عنصر حر غير مرتبط هو الصفر.

مثلاً، رقم الأكسدة لكل ذرة في S_8 ، Cl_2 ، Zn يساوي صفراً.

2 في المركبات العديد من الذرات أو الأيونات لها أرقام أكسدة ثابتة .

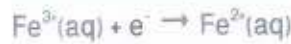
عناصر الفصيلة I هي دوماً +1

عناصر الفصيلة II هي دوماً +2

الفلور هو دوماً -1

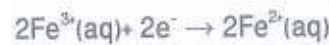
أمثلة محلولة

1 أنشئ المعادلة الأيونية الموازنة في التفاعل بين النيكل و أيونات الحديد (III) ، Fe^{3+} ، من أنصاف المعادلات التالية:



كل ذرة نيكل تخسر الكترونين عندما تتأكسد. كل أيون Fe^{3+} يكتسب الكترون واحد عندما يرجع.

وعليه نحتاج ايونين اثنين من Fe^{3+} لاكتساب الالكترونين اللذين خسرها عند تشكل الأيون Ni^{2+} .

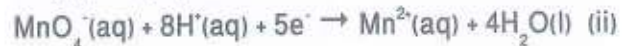
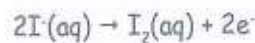


المعادلة الأيونية الموازنة هي :



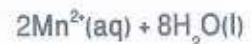
لاحظ كيف حذفت الإلكترونات من المعادلة .

2 أنشئ المعادلة الأيونية الموازنة من أجل تفاعل أيون اليود (I^-) مع أيون النغثيز (VII) (MnO_4^-) بوجود أيونات الهيدروجين (H^+) . لمساعدتك استعمل نصفي المعادلة التاليين :

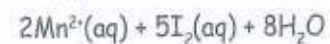
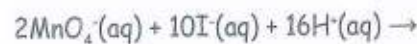


عندما يتأكسد أيونان من اليود، يفقدان الكترونين. كل أيون من MnO_4^- يكتسب خمسة إلكترونات عندما يرجع .

وعليه يجب أن نضرب المعادلة i بـ 5 والمعادلة ii بـ 2 حتى نوازن بين اعداد الإلكترونات .



المعادلة الأيونية الموازنة هي:



رقم الأكسدة لكل ذرة صوديوم $Na=+1$
 من أجل ذرتين من الصوديوم $= +2$
 Na_2S ليس له شحنة إجمالية، وعليه فإن مجموع أرقام الأكسدة
 هو صفر (القاعدة 4)
 رقم أكسدة الكبريت $= -2$

مركبات لا معدن مع لا معدن

في المركبات التي تحتوي على لا معدنين مختلفين، تعتمد إشارة رقم
 الأكسدة على كهروسلبية كل ذرة (انظر الصفحة 62). يأخذ
 العنصر الأكثر كهروسلبية الإشارة السالبة (القاعدة 6).

ثنائي أكسيد الكبريت، SO_2

رقم أكسدة كل ذرة أكسجين هو -2

من أجل ذرتين من الأكسجين $2 \times (-2) = -4$

SO_2 ليس له شحنة، لذلك رقم الأكسدة الكلي هو صفر (القاعدة 4).

رقم أكسدة الكبريت S هو $+4$

ثلاثي كلور اليود ICl_3

الكلور أكثر كهروسلبية من اليود، لذلك الكلور هو سالب $(-)$ واليود
 موجب $(+)$.

رقم أكسدة كل ذرة كلور هو -1 .

من أجل ثلاث ذرات كلور $3 \times (-1) = -3$

ICl_3 ليس له شحنة، لذلك مجموع أرقام الأكسدة يساوي صفر
 (القاعدة 4)

رقم أكسدة اليود I هو $+3$

الهيدرازين N_2H_4

النيتروجين هو أكثر كهروسلبية من الهيدروجين، وعليه فإن

النيتروجين $(-)$ والهيدروجين $(+)$.

رقم أكسدة كل ذرة هيدروجين هو $+1$ (القاعدة 2)

رقم أكسدة أربع ذرات هيدروجين هو $4 \times (+1) = +4$

N_2H_4 ليس له شحنة، وعليه فإن مجموع أرقام الأكسدة يساوي
 الصفر (القاعدة 4).

رقم أكسدة ذرتان من النيتروجين $= -4$

رقم أكسدة كل ذرة نيتروجين $= -2$

المركبات الأيونية

المركبات الأيونية هي أيونات مكونة من ذرتين مختلفتين أو أكثر.

مثال ذلك أيون الكبريتات، SO_4^{2-} ، وأيون النترات، NO_3^- . نستعمل

القاعدة 5 لمعرفة رقم الأكسدة الذي جُهل.

النترات NO_3^-

رقم أكسدة كل ذرة أكسجين هو -2

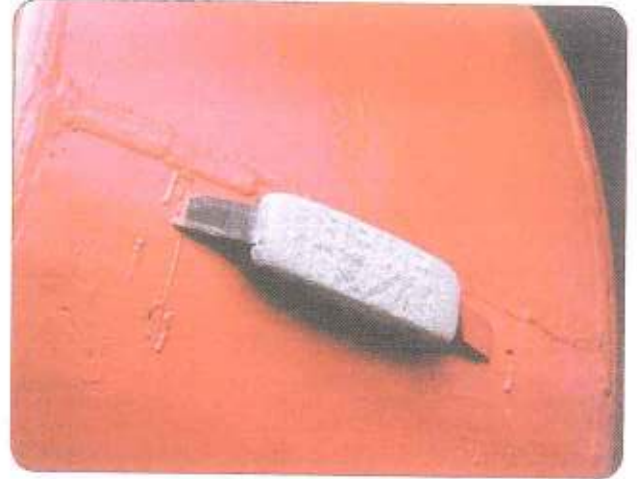
من أجل ثلاث ذرات أكسجين $3 \times (-2) = -6$

NO_3^- له شحنة -1 ، وعليه فإن مجموع أرقام أكسدة $O + N$ يساوي
 -1 (القاعدة 5).

رقم أكسدة ذرة N واحدة + رقم أكسدة ثلاث ذرات

أكسجين $(-6) = -1$

رقم أكسدة N هو $+5$



الشكل 2-7 هذا جزء من جسم سفينة، مصنوع من الحديد موقى
 بفضيان من معدن المغنيزيوم. تتأكسد ذرات المغنيزيوم (رقم الأكسدة $= 0$)
 إلى أيونات المغنيزيوم Mg^{2+} (رقم الأكسدة $= +2$) مفضلة على ذرات
 الحديد إلى Fe^{3+} . يدعى هذا الوقاية بالتضحية.

الهيدروجين هو $+1$ (ماعدًا الهيدريدات المعدنية مثل NaH يكون -1).

الأكسجين هو -2 (ماعدًا فوق الأكاسيد حيث يكون -1 وفي F_2O

حيث يكون $+2$).

3 رقم أكسدة عنصر في أيون أحادي الذرة يساوي دوماً الشحنة.

فمثلاً Cl^- هو -1 ، Al^{3+} هو $+3$

4 مجموع أرقام الأكسدة في مركب يساوي الصفر.

5 مجموع أرقام الأكسدة في أيون يساوي شحنة الأيون.

6 في مركب أو في أيون، يعطى العنصر الأكثر كهروسلبية رقم

الأكسدة السالب.

تطبيق قواعد رقم الأكسدة

في الأمثلة التالية سنستخدم رقم الأكسدة

مركبات معدن مع لا معدن

المعدن له دوماً رقم الأكسدة الموجب، واللامعدن له رقم الأكسدة

السالب. مثلاً في أكسيد الصوديوم Na_2O ، $Na = +1$ و

$O = -2$.

إذا كنا لا نعلم رقم الأكسدة لإحدى الذرات، يمكننا التوصل إليه

باستعمال أرقام الأكسدة الثابتة في القاعدة 2 فمثلاً في سلفيد

الصوديوم:

اختبر معلوماتك

3. عيّن رقم الأكسدة للذرات المكتوبة بخط ثخين في المركبات والأيونات التالية:

e. NH_3	P_2O_5
f. ClO_2^-	SO_4^{2-}
g. CaCO_3	H_2S
	Al_2O_3

الأكسدة والإرجاع ورقم الأكسدة

يمكننا تعيين الأكسدة والإرجاع بدلالة تغيرات رقم الأكسدة لذرات معينة أثناء التفاعل.

الأكسدة هي ازدياد رقم الأكسدة. الإرجاع هو نقصان رقم الأكسدة

ازداد رقم أكسدة كل ذرة قصدير بمقدار +4 = القصدير قد تأكسد.
و نقص رقم أكسدة كل ذرة نتروجين بمقدار -1: النتروجين قد أرجع.
رقم أكسدة كل ذرة أكسجين لم يتغير عن القيمة 2- . ورقم
الأكسدة لكل ذرة هيدروجين لم يتغير عن القيمة 1+ . فالأكسجين
والهيدروجين لم يتأكسدا ولم يرجعا.

في هذا التفاعل حمض الآزوت يقوم بدور عامل مؤكسد:

- العوامل المؤكسدة تزيد رقم الأكسدة لذرة أخرى
- يتناقض رقم الأكسدة لإحدى ذرات العامل المؤكسد
- العامل المؤكسد هو المادة التي تخضع للإرجاع - تنسب إلكترونات.

في هذا التفاعل يقوم القصدير بدور عميل مرجع:

- العوامل المرجعة تنقص رقم الأكسدة لذرة أخرى
- يزداد رقم الأكسدة لإحدى ذرات العميل المرجع
- العميل المرجع هو المادة التي تخضع للأكسدة - تفقد إلكترونات.

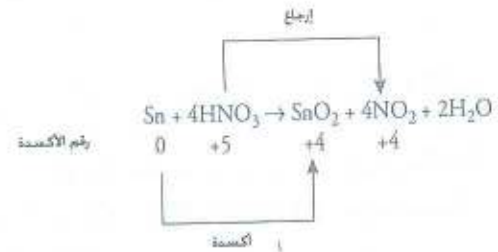
اختبر معلوماتك

4. استنتج رقم الأكسدة للذرات أو الأيونات المكتوبة بخط ثخين في المعادلات التالية :

في كل حال اذكر هل حصل أكسدة أم إرجاع.

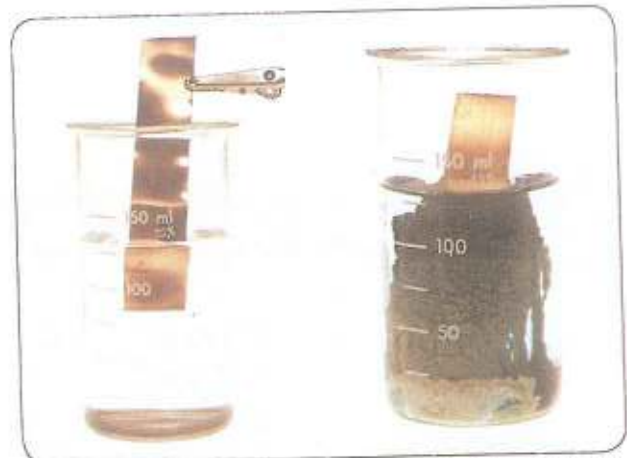
- $2\text{I}^- + \text{Br}_2 \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{Br}^-$
- $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$
- $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 4\text{I}^-$
- $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow 2\text{MnCl}_2 + 2\text{KCl} + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$

b عين العميل المرجع في كل من المعادلات اعلاه .



تسمية المركبات

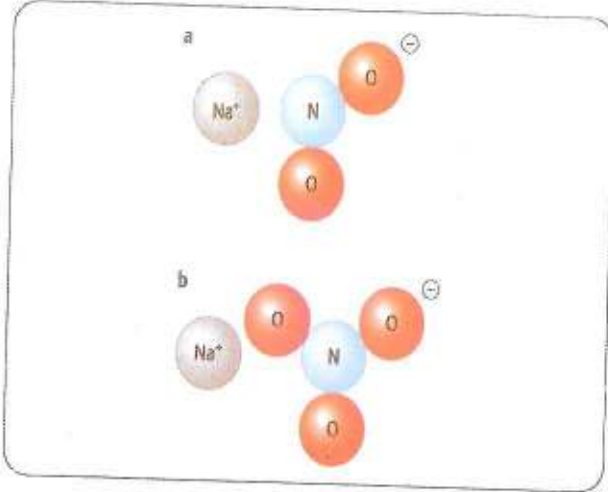
نستعمل أحياناً الأرقام الرومانية بين قوسين كي نسمي المركبات.
نستعمل هذه الأسماء التصنيفية للتفريق بين مركبات مختلفة
مشكلة من العناصر نفسها. فمثلاً يوجد نوعان من كلوريد
الحديد. نظهر الفرق بتسميتها كلوريد الحديد (II) وكلوريد الحديد
(III). الأرقام بين قوسين هي أرقام أكسدة الحديد.



الشكل 3.7 يتفاعل النحاس مع نترات الفضة لتشكيل فضة ونترات النحاس (III) . رقم أكسدة كل ذرة نحاس ازداد بمقدار 2 ورقم أكسدة كل أيون فضة نقص بمقدار 1 .

الحقيقة

استعمال الأرقام الرومانية لتسمية مركبات يدعى تسمية ستوك. الكيميائي الألماني الفردستوك أول من اقترح ذلك في عام 1919. وهو في نظامه الأصلي لم يستعمل الأرقام الرومانية، مثلاً أسمى كلوريد الحديد (II)، كلوريد الحديد (2).



الشكل 4.7 a وحدة صيغة واحدة لنترات (III) الصوديوم. b وحدة صيغة واحدة لنترات (V) الصوديوم.

الحقيقة

تسمى أملاح الحموض الشائعة غالباً بدون أن تشمل رقم الأكسدة للأيون اللامعدني. مثلاً $Mg(NO_3)_2$ هو نترات المغنيزيوم وليس نترات (V) المغنيزيوم وكذلك K_2SO_4 هو كبريتات البوتاسيوم وليس كبريتات (VI) البوتاسيوم. لاحظ أيضاً أننا لا نعين رقم الأكسدة للمعدن إذا كان له حالة تأكسد واحدة فقط.

اختبر معلوماتك

5. أعط الأسماء النظامية الكاملة لمايلي:

- | | |
|----------------|-------------|
| a Na_2SO_3 | e $FeSO_4$ |
| b Na_2SO_4 | f Cu_2O |
| c $Fe(NO_3)_2$ | g H_2SO_3 |
| d $Fe(NO_3)_3$ | h Mn_2O_7 |

- في كلوريد الحديد (II) ن رقم أكسدة الحديد هو 2، المركب يحوي أيونات الحديد Fe^{2+} ، الصيغة هي $FeCl_2$
- في كلوريد الحديد (III)، رقم أكسدة الحديد هي 3، المركب يحوي أيونات الحديد Fe^{3+} ، الصيغة هي $FeCl_3$. يمكن أيضاً أن نستعمل أرقام الأكسدة للتفريق بين ذرات لا معدنية في الجزيئات والأيونات.

أكاسيد النتروجين

- يوجد عدة أكاسيد للنتروجين تشمل NO ، N_2O ، NO_2 يمكن أن نميز بينها حسب رقم الأكسدة لذرات النتروجين، (رقم أكسدة الأكسجين هي عموماً 2-).
- رقم أكسدة N في N_2O هو +1 فهذا المركب هو أكسيد النتروجين (I)
 - رقم أكسدة N في NO هو 2، فهذا المركب هو أكسيد النتروجين (II)
 - رقم أكسدة N في NO_2 هو 4، فهذا المركب هو أكسيد النتروجين (IV)

أيونات النترات

- يمكن أن يشكل الصوديوم والنتروجين والأكسجين مركبين مختلفين $NaNO_2$ و $NaNO_3$ (الشكل 4.7)، رقم أكسدة الصوديوم هو +1 ورقم أكسدة الأكسجين هو 2-، وعليه فإن رقم أكسدة النتروجين هو الذي يتغير.
- رقم أكسدة N في الأيون NO_2^- هو 3 وعليه فإن $NaNO_2$ هو نترات (III) الصوديوم.
 - رقم أكسدة N في الأيون NO_3^- هو 5 وعليه فإن $NaNO_3$ هو نترات (V) الصوديوم.

لاحظ أن رقم الأكسدة يأتي بعد الأيون العائد إليه.

الأيونات الحاوية أكسجين وعنصر آخر تنتهي بـ (ات)، فمثلاً الأيونات الحاوية كلور وأكسجين هي كلورات والأيونات الحاوية كبريت وأكسجين هي كبريتات.

- أسماء الحموض اللاعضوية الحاوية أكسجين تنتهي بـ (يك)، الرقم الروماني يأتي مباشرة بعد الأيون الحاوي أكسجين وعنصر آخر.
- H_3PO_3 هو حمض الفوسفوريك (III) لأن رقم أكسدة الفوسفور هو 3+
 - $HClO_4$ هو حمض الكلوريك (VII) لأن رقم أكسدة الكلور هو 7+

من الاسم إلى الصيغة

يمكنك أن تجد الصيغة لمركب من اسمه.

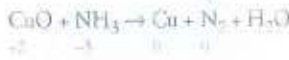
أمثلة محلولة

4 يتفاعل أكسيد النحاس (II) (CuO) مع الأمونيا (NH₃) ليشكل نحاس و نيتروجين (N₂) وماء .

خطوة 1 : اكتب المعادلة غير المتوازنة و عيّن الذرات التي تغير رقم اكسدةها (تظهر هنا باللون الأحمر).

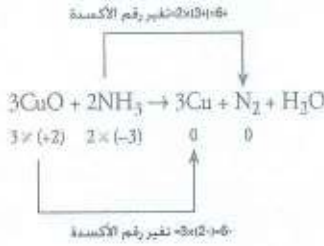


خطوة 2 : أكتب تغيرات أرقام الأكسدة
تغير رقم الأكسدة = 3+



تغير رقم الأكسدة = 3+

خطوة 3 : وزن تغيرات أرقام الأكسدة



إن تغير رقم الأكسدة للنحاس هو 2- وللنيتروجين 3+. لموازنة تغيرات رقم الأكسدة. نحتاج إلى ضرب النحاس بالرقم 3 والنيتروجين في الأمونيا بالرقم 2.

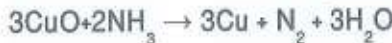
فيوازن بذلك تغير ارقام الأكسدة الكلي (6+ و 6-).

لاحظ أننا لا نضرب N₂ بالرقم 2 لأنه توجد ذرتان من النيتروجين. عندما تثبت هذه النسب يجب أن لا نقوم بتغييرها .

خطوة 4 : وزن الذرات

يوجد 6 ذرات هيدروجين في 2NH₃ في الجهة اليسرى. وهذه

متوازنة مع ست ذرات على اليمين (3H₂O). هذا يوازن أيضاً عدد ذرات الأكسجين . المعادلة النهائية هي :



أمثلة محلولة

3 كل وحدة صيغة من كلورات (V) الصوديوم تحتوي أيون صوديوم واحد. ماهي صيغة كلورات (V) الصوديوم ؟ من المعلوم أن:

للصوديوم رقم أكسدة +1

لأكسجين رقم أكسدة -2

رقم الأكسدة لكلور +5

أيون الكلورات (V) لها شحنة -1

أعطى نوازير الشحنة -1 للصوديوم. يمكننا أن نجد صيغة أيون الكلورات (V) من أرقام الأكسدة للأكسجين والكُلور (البر عدد ذرات الأكسجين n):

$$\begin{aligned} \text{رقم أكسدة (O)} + \text{رقم أكسدة (Cl)} &= -1 \\ +5 + n \times (-2) &= -1 \\ n &= 3 \end{aligned}$$

وعليه فإن أيون الكلورات هو ClO₃⁻ وكلورات (V) الصوديوم هو NaClO₃

اختبر معلوماتك

6 ماهي صيغ مايلي:

كلورات (I) الصوديوم .

أكسيد الحديد (III)

نترات (III) البوتاسيوم.

كلوريد الفسفور (III) .

موازنة المعادلات الكيميائية باستعمال أرقام

الأكسدة

يمكننا استعمال أرقام الأكسدة لموازنة المعادلات التي تشمل تفاعلات أكسدة/إرجاع. هذه الطريقة مفيدة بشكل خاص عندما تشمل أيونات مركبات مثل النترات (V) أو المنغنات (VII).

اختبر معلوماتك

7 استعمل طريقة رقم الأكسدة لموازنة المعادلات التالية :

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HI} \rightarrow \text{S} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{V}^{3+} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{I}^- + \text{H}^+$

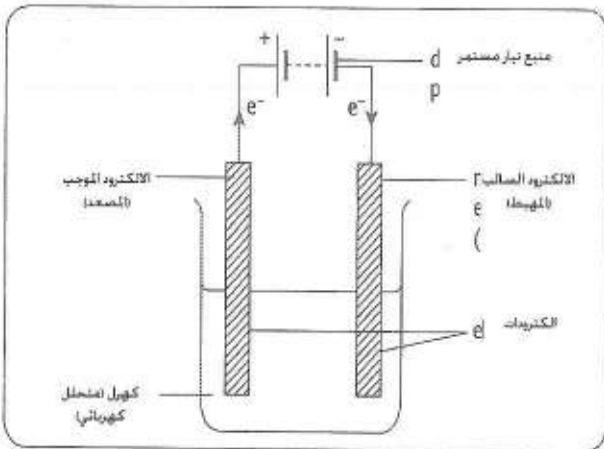
7.4 التحلل الكهربائي

خلايا التحلل الكهربائي

التحلل الكهربائي هو تفكك مركب إلى عناصره بالتيار الكهربائي. يستعمل غالباً لاستخلاص المعادن العليا في سلسلة التفاعلية. لا يمكن استخلاص هذه المعادن بتسخين خاماتها مع الكربون. يستعمل التحلل الكهربائي أيضاً للحصول على اللامعادن مثل الكلور وكذلك لتنقية بعض المعادن. يجري التحلل الكهربائي عموماً في خلايا التحلل الكهربائي (الشكل 5.7).

في خلية التحلل الكهربائي

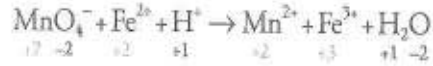
- **الكهرل** (المنحلل الكهربائي) هو المركب الذي يتفكك، هو إما مصهور مركب أيوني أو محلول مائي مركز من الأيونات.
- **المساري** (الالكترود) هي قضبان مصنوعة إما من كربون (غرافيت) أو معدن ينقل الكهرباء إلى الكهرل ومنه.
- **المصعد** هو المسرى الموجب
- **المهبط** هو المسرى السالب
- منبع الطاقة يجب أن يكون تياراً مستمراً.



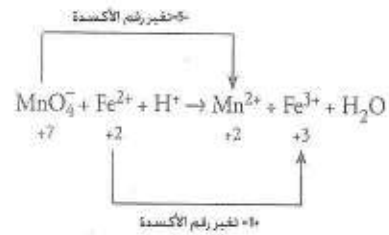
الشكل 5.7 الأجزاء الرئيسية لخلية خلية. البنية الفعلية للخلية تختلف على حسب العنصر المستخلص. الرمز e^- يظهر جهة انتقال الإلكترونات في الدارة الخارجية

5 تتفاعل أيونات المنغنات (VII) (MnO_4^-) مع أيونات الحديد Fe^{2+} في وسط حمضي (H) لتشكل أيونات Mn^{2+} و Fe^{3+} والماء .

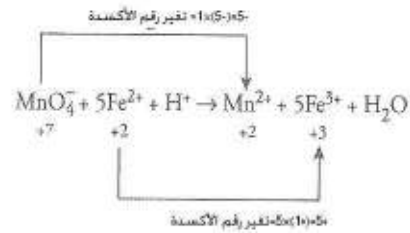
خطوة 1 : أكتب المعادلة غير الموازنة وعين الذرات التي يتغير رقم أكسدتها :



خطوة 2 : استنتج تغيرات أرقام الأكسدة :



خطوة 3 : وازن تغيرات أرقام الأكسدة :



خطوة 4 : وازن الشحنات

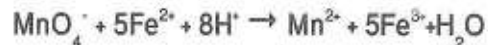
بدايةً تجاهل أيونات الهيدروجين. بما أنها ستستعمل لموازنة الشحنات .
الشحنة الكلية على بقية المتفاعلات هي :

$$9+ = (\text{من } \text{MnO}_4^-) (-1) + (5 \times 2+) (\text{من } 5\text{Fe}^{2+})$$

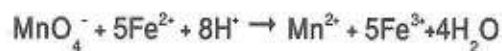
الشحنة الكلية لكل من نواتج التفاعل هي :

$$-17+ = (\text{من } \text{Mn}^{2+}) (+1) + (5 \times 3+) (\text{من } 5\text{Fe}^{3+})$$

* لموازنة الشحنات نحتاج إلى 8 أيونات H^+ على الجهة اليسرى .



خطوة 5 : وازن ذرات الهيدروجين في الماء :



فقد الإلكترونات لدى المصعد يوازنه اكتساب إلكترونات لدى المهبط . والتفاعل الكلي هو :

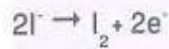
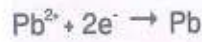


اختبر معلوماتك

a 9 فسر لماذا تنجھ الكاثيودات نحو الكاثود اثناء التحلل الكهربائي

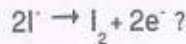
b عند التحلل الكهربائي لبوريد الرصاص، PbI_2 ، يحدث التفاعل

النالي:



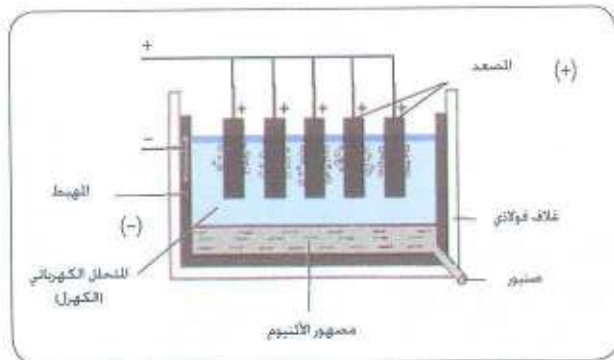
أياً من هذه المعادلات تمثل التفاعل لدى المهبط ؟ فسر إجابتك

ما هو تغير رقم الأكسدة لأيون اليود في هذا التفاعل .



استخلاص الألمنيوم

يستخلص الألمنيوم من خام البوكسيت. الخطوة الأولى هي تنقية البوكسيت للحصول على بوكسيت نقي، Al_2O_3 ، من أجل التحلل الكهربائي. يجري التحلل الكهربائي في خلايا طويلة وضيقة باستعمال مساري من الكربون (انظر الشكل 6.7).



الشكل 6.7 خلية خليل كهربائي لاستخلاص الألمنيوم . يبلغ طول كل خلية نحو 8 أمتار وعمق 1 متر وتحتوي عدة الكترودات من الغرافيت. يبعد الألمنيوم المصهور إما بشفطه خلال أنبوب أو من فتحة صنوبر في أسفل الخلية .

الحقيقة

الكلمات كاثود (مهبط) وأنود (مصعد) ابتكرهما مايكل فاراداي عام 1834 . لعمداده على كلمات يونانية تعني طريق نازل وطريق صاعد. ابتكر فاراداي أيضاً الكلمات أنيون (من أجل الجسيمات التي تنتقل نحو المصعد) وكاتيون (من أجل الجسيمات التي تنتقل نحو المهبط).

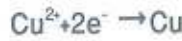
اختبر معلوماتك

8. a، لماذا يجب أن يكون المركب الأيوني منصهراً حتى يخضع للتحلل الكهربائي .

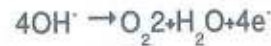
أعط خاصيتين للغرافيت جعله ملائماً للاستعمال مسري . فسر إجابتك

تفاعلات ريدوكس أثناء التحلل الكهربائي

أثناء التحلل الكهربائي، تتحرك **الأيونات الموجبة** (الكاثيودات) نحو الكاثود (المهبط) وعندما تصل إلى المهبط تكنسب إلكترونات منه. مثلاً :

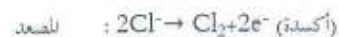


اكتساب إلكترونات هو إرجاع . الإرجاع يحدث دوماً لدى المهبط . إذا تشكلت ذرات معدنية فيمكن أن تترسب بشكل طبقات من المعدن على المهبط . أو بشكل آخر تشكل طبقة منصهرة في الخلية . وإذا تشكل غاز الهيدروجين، فإنه ينطلق على شكل فقاعات. الأيونات السالبة (أنيونات) تتحرك نحو المصعد، وعندما تصل تخسر إلكترونات إلى المصعد، فمثلاً :

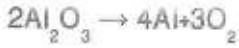


فقد إلكترونات هو عملية أكسدة. تحدث الأكسدة دوماً عند المصعد.

التحلل الكهربائي هو تفاعل أكسدة/إرجاع، فمثلاً عندما يتحلل مصهور كلوريد الزنك تكون تفاعلات الالكترودين هي:



المعادلة الاجمالية :



اختبر معلوماتك

10 a يمكن خفض ورفع الأنودات في الخلايا المستعملة لاستخلاص

الألمنيوم . فسر لماذا يكون ذلك ضرورياً ؟

b ماهي أهم النقاط التي يجب أخذها بالحسبان عندما تريد

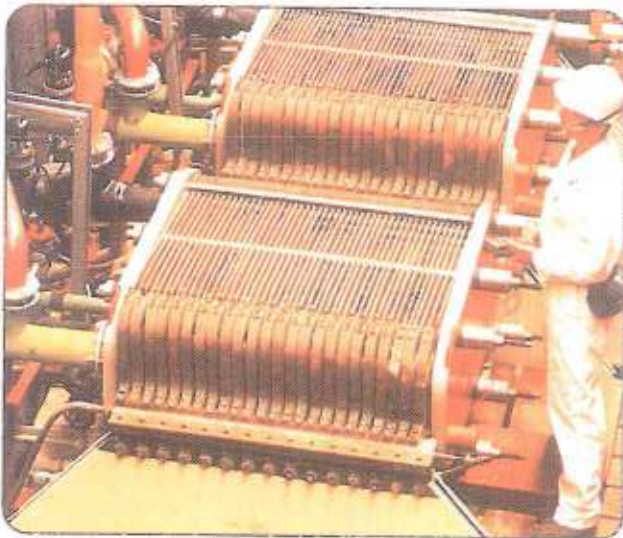
شركة بناء مصنع جديد لاستخلاص الألمنيوم من البوكسيت ؟

c أعط سببين لماذا تعدّ إعادة تدوير الألمنيوم أقل كلفة من

استخلاصه من خاماته .

التحلل الكهربائي لمحلول ملحي (Brine)

المحلول الملحي هو محلول مركز من كلوريد الصوديوم. يحصل عليه إما من ماء البحر أو من إذابة الملح الصخري في الماء. يستعمل التحلل الكهربائي للمحلول الملحي للحصول على الكلور والهيدروجين وهيدروكسيد الصوديوم. وهي جميعاً ذات استعمالات مهمة.



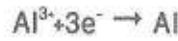
الشكل 7.7: خلية خلل كهربائي صناعية للكلور

لتنفيذ التحلل الكهربائي. يجب أن يكون أكسيد الألمنيوم منصهراً. وتأتي الطاقة اللازمة لصهر الكهرل من تيار كهربائي عال جداً (40000A) يمر خلال الكهرل. لكن ثمة مشكلة هي أن درجة انصهار أكسيد الألمنيوم مرتفعة جداً (2040°C). ونحتاج إلى الكثير من الطاقة وهذا مكلف جداً ! وتخفض متطلبات الطاقة بإذابة أكسيد الألمنيوم في كمية كبيرة من الكربوليت، Na_3AlF_6 . للكربوليت الذي ينصهر في الدرجة نحو 1000 °C. دوران رئيسيان : ينوب أكسيد الألمنيوم وبالتالي تنخفض درجة انصهار الكهرل إلى نحو 970°C.

يحسن الناقلية الكهربائية للكهرل. تتحرك أثناء التحلل الكهربائي. أيونات الألمنيوم إلى المهبط وتتحرك أيونات الأكسجين إلى المصعد.

عند المهبط

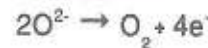
تكتسب أيونات الألمنيوم إلكترونات لدى المهبط فتخرج إلى ذرات الألمنيوم .



وبما أن الألمنيوم أكثر كثافة من الكهرل. لذا يهبط إلى قعر خلية التحلل الكهربائي ويزال باستعمال أنبوب شفط أو بفتحة صنبور في أسفل الخلية .

عند المصعد

تفقد أيونات الأكسجين إلكترونات لدى المصعد. أي تتأكسد إلى ذرات غاز الأكسجين التي ما لبثت أن تشكل جزيئات O_2 .



يتفاعل الأكسجين مع الكثرودات الكربون الساخنة. فيؤكسدها إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون. الذي ينطلق من خلية التحلل الكهربائي. لذلك يجب أن تستبدل الألكثرودات دورياً كلما استهلكت بالاحتراق.

وبالمجمل

يمكن إيجاد معادلة التفاعل الاجمالي بموازنة الإلكترونات المكتسبة



الحقيقة

تستهلك وحدة صهر ألنيوم عادية كمية من الكهرباء تعادل استهلاك مدينة صغيرة.

ومع نزع أيونات الهيدروجين من الكهرل. يتشكل المزيد منها من الماء للتعويض. ويرجع هذا إلى التوازن:



الذي يتزاح إلى اليمين عند نزع أيونات H.

وباستمرار نزع المزيد من أيونات الهيدروجين. تتراكم أيونات الهيدروكسيد في حجرة المهبط. وهكذا جتمع أيونات الصوديوم وأيونات الهيدروكسيد في هذه الحجرة. يزال هذا المحلول ويركز لصنع هيدروكسيد الصوديوم.

يحافظ على سوية الكهرل في حجرة المصعد أعلى منها في حجرة المهبط. مما يضمن تدفق المحلول دائماً نحو حجرة المهبط. وهذا يقلل بدوره من إمكانية عودة محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى حجرة المصعد.

الحقيقة

التحلل الكهربائي للمحلول الملحي ينتج مواداً أولية للعديد من المنتجات

- يستعمل هيدروكسيد الصوديوم لصنع الصابون كما يستعمل في استخلاص الألمنيوم
- يستعمل الكلور في تبيض المياه وفي صنع المذيبات والمواد البلاستيكية والمواد القاسية
- يستعمل الهيدروجين لصنع النازولين والأمونيا

الأيونات الموجودة في المحلول المائي لكلوريد الصوديوم (الكهرل) هي:



تتشكل أيونات الهيدروجين والهيدروكسيد من التأين الضعيف للماء.



يمكن استعمال خلية الحجاب لتحلل الماء المالح كهربائياً (الشكل 8.7):

- الكهرليت محلول مائي لكلوريد الصوديوم
- الأقطاب من تيتانيوم
- الكاثودات من فولاذ
- يفصل الحجاب المسامي حجرة الكاثود عن حجرة الأنود. وهو مصنوع من الأسبستوس مع بلمرات. يمكن للماء والأيونات المرور خلال الحجاب.
- أثناء التحلل الكهربائي. تتحرك أيونات الصوديوم والهيدروجين نحو الكاثود بينما تتحرك أيونات الكلوريد والهيدروكسيد نحو الأنود

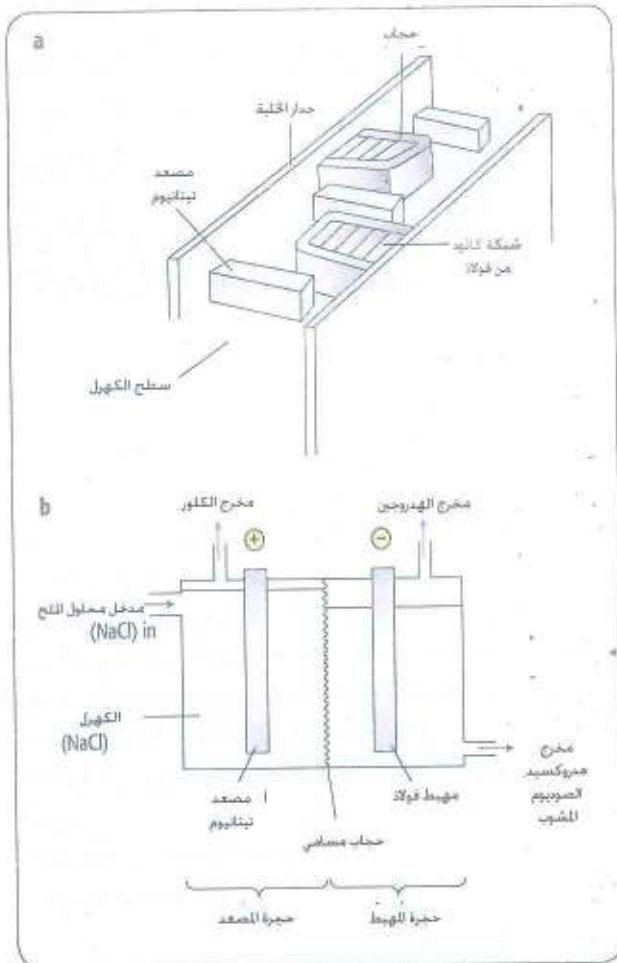
عند المهبط

كلا أيونات الصوديوم والهيدروجين تتحرك نحو المهبط. لكن أيونات الهيدروجين وحدها تخضع للإرجاع.



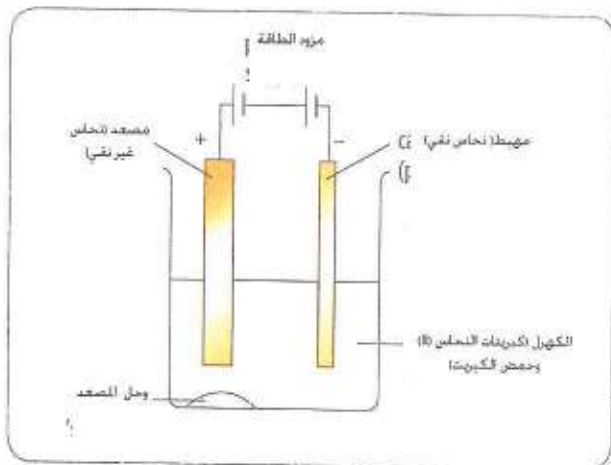
تخضع أيونات H^+ وحدها للإرجاع لأن أيونات العناصر الأدي

في السلسلة الكهركيميائية على الأرجح ترجع لدى المساري. والهيدروجين أدنى كثيراً من الصوديوم في السلسلة الكهركيميائية. تبقى أيونات الصوديوم في حجرة المهبط ويصغ غاز الهيدروجين من أعلى حجرة المهبط.



الشكل 8.7 خلية حجاب. لتحلل الماء المالح كهربائياً.

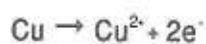
a ترتيب الأقطاب والحواجز كما تبدو من الأعلى بعد رفع الغطاء.
b مخطط مبسط لجزء من الخلية. مواقع الأجزاء المختلفة الظاهرة ليست دقيقة.



الشكل 9.7 مخطط مبسط لخلية كهربية تستعمل لتنقية النحاس.

عند المصعد

تفقد ذرات النحاس إلكترونات عند المصعد وتتأكسد إلى أيونات نحاس (II):



تذهب أيونات النحاس (II) إلى المحلول ثم تنجذب إلى المهبط. تتناقص ثخانة مهبط النحاس. تتوضع الشوائب من المصعد على قعر الخلية بشكل وحل المصعد.

عند المهبط

تكتسب أيونات النحاس (II) إلكترونات عند المهبط وترجع إلى ذرات نحاس.



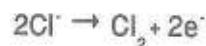
تتوضع ذرات النحاس على المهبط. يزال المهبط ويستبدل بأخر جديد.

الحقيقة

الوحل المتساقط من المصعد خلال تنقية النحاس يحوي املاحاً غير ذوابة للذهب والفضة والبلاتين. يعالج وحل المصعد لاستخلاص هذه المعادن الثمينة.

عند المصعد

تتحرك أيونات الكلوريد والهيدروكسيد إلى المصعد. لكن أيونات الكلوريد وحدها تخضع لعملية أكسدة.



تتأكسد أيونات Cl^- عند المصعد لأن تركيز أيونات الكلوريد أكبر بكثير من تركيز أيونات الهيدروكسيد. يضخ غاز الكلور إلى الخارج من أعلى حجرة المصعد.

اختبر معلوماتك

10 a هل التفاعل على الكترود الفولاذ إرجاع أم أكسدة؟ فسر

إجابتك

b الكلور الناتج عند الأنود يكون مشوباً بالأكسجين. أكتب نصف المعادلة المتوازنة لإظهار كيف يتشكل أكسجين وماء من أيونات الهيدروكسيد.

c بإمكان الكلور أن يتفاعل مع محلول هيدروكسيد الصوديوم لينتج مزيجاً من كلوريد الصوديوم NaCl وكلورات (II) الصوديوم NaClO . بين أرقام الأكسدة لـ:

أيونات الكلوريد

ذرة الكلور في NaClO

التنقية الكهربية للنحاس

مع أن النحاس الناتج بالصهر في فرن هو بنقاوة كافية لصنع أنابيب المياه، لكن ليس بنقاوة كافية لاستعماله لأجل الاسلاك الكهربائية. من أجل ذلك نحتاج إلى نحاس بنقاوة 99.99%. يؤدي وجود كميات قليلة من الشوائب في النحاس إلى انقاص ملحوظ في ناقلية الكهربائية. وبعد التحلل الكهربائي الطريقة الوحيدة لصنع نحاس نقي بكميات كبيرة (الشكل 9.7). تتم

التنقية الكهربية للنحاس في خلايا باستعمال:

• كهرل من كبريتات النحاس (II)، محمض بحمض الكبريت.

• مصعد من نحاس غير نقي.

• مهبط من نحاس نقي.

اختبر معلوماتك

12 a أثناء التحلل الكهربائي للنحاس . تشكل بعض الشوائب في

أنود النحاس أملاحاً ذوابة تنحل في الكهرل .

لماذا يعد ذلك مشكلة ؟

اقترح كيف يمكن التغلب على هذه المشكلة .

b أيونات النحاس (II) في الكهرل تعطيه لوناً أزرق غامقاً . اشرح

لماذا لا يتغير لون الكهرل أثناء التحلل الكهربائي . مع أن أيونات

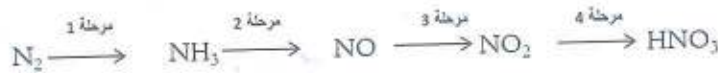
النحاس (II) تزال عند المهبط

خلاصة

- تفاعلات الأكسدة والإرجاع يمكن شرحها بدلالة :
 - _ ازدياد رقم الأكسدة (حال الأكسدة) الذي هو أكسدة أو
 - _ تناقص في رقم الأكسدة الذي هو إرجاع .
- يمكن أن تستعمل أرقام الأكسدة لموازنة المعادلات .
- يمكن تفسير تفاعلات الأكسدة والإرجاع بدلالة فقد الإلكترونات (أكسدة) أو اكتساب الإلكترونات (إرجاع) .
- خلل محلول الملح كهربائياً باستعمال خلية الحجاب ينتج الكلور على الأنود والهيدروجين على الكاثود .
- ينتج هيدروكسيد الصوديوم في خلية الحجاب لأن أيونات الصوديوم والهيدروكسيد تبقى في المحلول بعد التحلل الكهربائي لمحلول مركز من كلوريد الصوديوم .
- يستخلص الألمنيوم من مزيج مصهور أكسيد الألمنيوم والكربوليت باستعمال خلية خلل كهربائي بمصاعد من الكربون .
- يضاف الكربوليت إلى أكسيد الألمنيوم لخفض نقطة انصهار الكهرل وللمساعدة في إذابة أكسيد الألمنيوم .
- ينقى النحاس بالتحلل الكهربائي باستعمال مصعد من النحاس غير النقي . ومهبط من النحاس النقي وكهرل من محلول مائي لكبريتات النحاس (II) .

اسئلة نهاية الفصل :

1. في الإنتاج الصناعي حمض الآزوت (النتريك) يخضع النتروجين للتغيرات التالية :



- أ. أعط رقم الأكسدة لذرة النتروجين في كل جزيئة
- ب. من أجل كل مرحلة وضع إذا حصل أكسدة أو إرجاع . فسر إجابتك في كل حال .
- ج. أعط الاسم النظامي الكامل لـ NO_2
- د. بتفاعل حمض الآزوت (النتريك) مع الفسفور الأحمر



- بالعودة إلى تغيرات رقم الأكسدة . فسر لماذا كان هذا التفاعل من النوع أكسدة/إرجاع .
- هـ. فسر لماذا يوصف حمض النتريك (الآزوت) بأنه عميل أكسدة في التفاعل

2. يتفاعل الكالسيوم مع الماء البارد ليشكل هيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)_2 وهيدروجين H_2 .

أ. عين رقم أكسدة الكالسيوم في:

أ. معدن الكالسيوم

أ. هيدروكسيد الكالسيوم

ب. عين رقم الأكسدة للهيدروجين في:

أ. الماء

أ. غاز الهيدروجين

ج. أكتب نصفي المعادلة في التفاعل بين الماء وهيدروكسيد الكالسيوم لظهور

أ. التحول من كالسيوم إلى أيونات الكالسيوم .

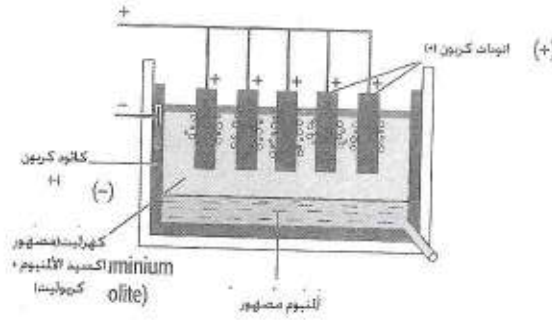
أ. التحول من الماء إلى أيونات الهيدروكسيد والهيدروجين

د. في أي نصف معادلة من الجزء C يحدث إرجاع . أعط تفسيراً لاجابتك .

هـ. أكتب معادلة موازنة لتفاعل الكالسيوم مع الماء .

و. اشرح الدور الذي يقوم به الماء في هذا التفاعل .

3. يظهر المخطط خلية تستعمل في الاستخلاص الكهربائي للألمنيوم . الكهرل هو مزيج من أكسيد الألمنيوم والكربوليت.



أ. فسر لماذا يجب أن يكون الكهرل مصهوراً حتى يحدث التحلل الكهربائي

ب. فسر لماذا يضاف الكربوليت إلى أكسيد الألمنيوم

ج. أكتب نصف معادلة من أجل التفاعل الحاصل لدى:

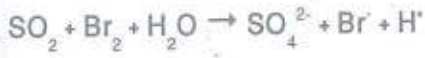
أ. المصعد (مسرى موجب) .

أ. المهبط (مسرى سالب) .

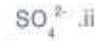
د. فسر لماذا يصنف التفاعل عند مهبط أنه إرجاع

هـ. فسر لماذا يجب تبديل المصعد في فترات نظامية .

4. فيمالي المعادلة غير الموازنة لتفاعل ثنائي أكسيد الكبريت مع البروم :



أ. عين رقم أكسدة الكبريت في :



ب. عين رقم أكسدة البروم في :



ج. عين العميل المرجع في التفاعل. اذكر سبب إجابتك.

د. عين تغير رقم الأكسدة لـ :

i. كل ذرة S

ii. كل ذرة بروم

هـ. أنشئ معادلة موازنة لهذا التفاعل

5. يتفاعل الألنيوم مع حمض كلور الماء ليشكل كلوريد الألنيوم AlCl_3 وهيدروجين. في تفاعل أكسدة/إرجاع .

أ. فسر بدلالة الإلكترونات ، ماذا يقصد بتفاعل أكسدة/إرجاع

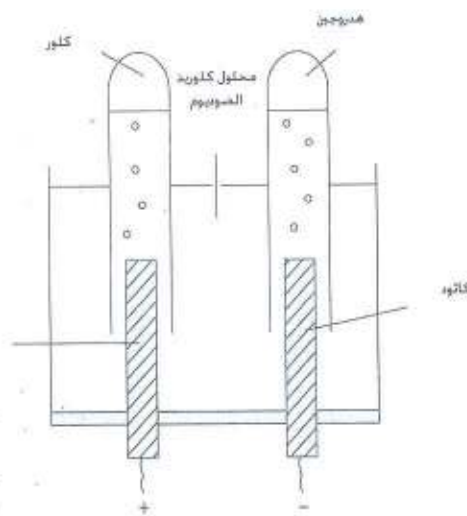
ب. أ. أكتب نصف معادلة لأظهار تحول الألنيوم إلى أيونات الألنيوم

ii. أكتب نصف معادلة ثانية لأظهار ماذا حدث لأيونات الهيدروجين من الحمض.

iii. ما هو التغير في رقم الأكسدة عند تحول أيونات الهيدروجين إلى ذرات هيدروجين

ج. أنشئ معادلة أيونية موازنة للتفاعل بين ذرات الألنيوم وأيونات الهيدروجين

6. يمكن أن يحلل كهربائياً محلول مائي مركز لكلوريد الصوديوم في الخبر باستعمال ألكترودات من الغرافيت . أنظر المخطط.



أ. أكتب صيغ كل الأيونات الموجودة في محلول مائي لكلوريد الصوديوم
ب. أكتب نصف المعادلات لأظهار التفاعلات لدى :

أ. المصعد (المسرى الموجب)

أ. المهبط (المسرى السالب)

ج. فسر لماذا يصنف التفاعل عند المصعد أنه تفاعل أكسدة

د. فسر لماذا يصبح المحلول بجوار المهبط بعد برهة. شديد القلوية

هـ. الكلور الناتج عند المصعد يمكن أن يتفاعل مع محلول مركز دافئ من هيدروكسيد الصوديوم :



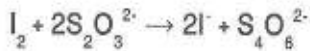
ماهي تغيرات أرقام الأكسدة للذرة الواحدة من الكلور عندما :

أ. تحول Cl_2 إلى NaCl

أ. تحول Cl_2 إلى NaClO_3

و. أعط الاسم النظامي للمركب NaClO_3

7. يتفاعل اليود. أ. مع أيونات ثيوكبريتات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ليتشكل أيون اليوديد. أ. وأيونات رباعي ثيونات. $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



أ. عين رقم الأكسدة لكل ذرة كبريت في :

أ. أيون $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

أ. أيون $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

ب. فسر بدلالة انتقال الإلكترونات لماذا تحول اليود إلى أيون اليوديد هو تفاعل إرجاع

ج. يتحرر اليود عند تسخين ملح يحوي أيون اليوديد مع حمض كبريت مركز و MnO_2



أ. عين الاسم النظامي لـ MnO_2

أ. ما هو رقم أكسدة S في SO_4^{2-} ؟

أ. ما هو المتفاعل الذي تأكسد في هذا التفاعل ؟

أ. ما هي المادة التي لعبت دور عميل مؤكسد ؟ فسر إجابتك

8. يتفكك المركب KBrO_3 عندما يسخن :



أ. عين أرقام الأكسدة للبروم في :

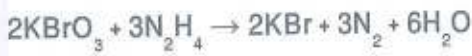
i. KBrO_3

ii. KBr

ب. فسر باستعمال أرقام الأكسدة لماذا كان هذا التفاعل من النوع أكسدة/إرجاع .

ج. أذكر الاسم النظامي لـ KBrO_3

د. عندما يتفاعل KBrO_3 مع الهيدرازين N_2H_4 ينطلق غاز النيتروجين .



i. ماهو تغير رقم الأكسدة في ذرات البروم عندما يتحول KBrO_3 إلى KBr ؟

ii. ماهو تغير رقم الأكسدة لكل ذرة نيتروجين عندما يتحول N_2H_4 إلى N_2 ؟

iii. استعمل إجابتك في أ و ii لتفسر سبب تفاعل 2 مول من KBrO_3 مع 3 مول من N_2H_4

الخصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

شرح معنى التفاعل العكوس والتوازن التحريكى (الديناميكى). بدلالة سرعات (معدلات) كل من شطري التفاعل المباشر (أو المتقدم)، وهو التفاعل المتجه من يسار معادلة التفاعل إلى يمينها، والتفاعل العكسى (أو الراجع) وهو التفاعل المتجه من يمين المعادلة إلى يسارها.

النص على مبدأ لوشاتولييه وتطبيقه. بصورة كيفية وبدلالة المعطيات المقدمة. لبيان تأثير تغير درجة الحرارة والتركيز والضغط على حالة الجملة المتوازنة. استنتاج إن كانت تغيرات درجة الحرارة والتركيز والضغط ووجود حفاز تؤثر على قيمة ثابتة توازن التفاعل.

استنتاج عبارتي ثابتتي التوازن بدلالة التراكيز K_c وبدلالة الضغوط الجزئية K_p (دون التعرض إلى العلاقة بينهما).

حساب قيمتي ثابتتي التوازن K_c و K_p بدلالة قيم التراكيز والضغط الجزئية، بدءاً من المعطيات المقدمة.

حساب كميات المواد الموجودة في حالة التوازن. بدلالة المعطيات المقدمة (دون الحاجة إلى استعمال معادلات من الدرجة الثانية).

وصف وشرح الشروط المستعملة في عملية هابر (الصنع الأمونيا) وطريقة التماس (الصنع حمض الكبريتيك). كأمثلة على فهم موضوع التوازن الكيميائي في الصناعة الكيميائية.

إظهار فهم نظرية برونشند - لوري في الحموض والقواعد (الأسس) وتطبيقها.

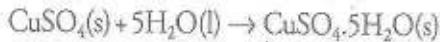
تقديم تفسير كيميائي لتباينات السلوك بين الحموض والقواعد القوية والضعيفة. وقيم أسها الهيدروجيني (pH) بدلالة مدى تفككها.

يقف التفاعل. إلا أن منتجات هذا التفاعل لا تعيد تكوين مواد المتفاعلة (متفاعلاته). لذلك يوصف التفاعل بأنه لا عكوس. إلا أن تفاعلات أخرى قد تكون عكوسة. فسلفات النحاس (II) الزرقاء للمتيهة تفقد ماء تبلورها عند تسخينها. وتحول إلى سلفات لا مائية بيضاء.



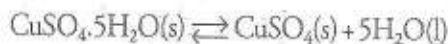
يدعى هذا التفاعل بالتفاعل المباشر أو المتقدم.

يجري عكس هذا التفاعل عند إضافة الماء إلى سلفات النحاس (II) اللامائية.



يدعى هذا التفاعل التفاعل العكسي أو الراجع.

يمكن إظهار هذين التفاعلين في معادلة واحدة باستعمال سهمين باتجاهين متعاكسين:



يسمى التفاعل الذي يمكن لمنتجاته أن يتفاعل بعضها مع بعض

لتعيد تكوين متفاعلاته. **تفاعل عكوس** ولا يجري التسخين

وإضافة الماء في هذه الحالة في الوقت ذاته. إلا إن هناك نمطاً من

1-8 التفاعلات العكوسة

والتوازن

التفاعلات العكوسة

العديد من التفاعلات الكيميائية تامة بطبيعتها. فعند تفاعل

المغنيزيوم مثلاً مع حمض الهيدروكلوريك (HCl)،

يستمر التفاعل حتى تستنفد كل كمية المغنيزيوم حيث



الشكل 1-8 يستعمل الماء في خزان هذا السد لتوليد الطاقة الكهربائية. ويبقى مستواه دون تغيير إذا كان تدفقه إلى الخزان مساوياً تدفقه الخارج منه. نقول إن هناك توازناً قائماً.

الحقيقة

عند خضير الأسربة الغازية، يُحل غاز ثنائي أكسيد الكربون في الشراب بفعل الضغط. وعند رفع القطاء عن زجاجة الشراب تتكون فيه فقاعات من هذا الغاز وتنطلق منه. يقف تكوّن هذه الفقاعات وانطلاقها عند إعادة وضع القطاء على الزجاجة. يرجع ذلك إلى نشوء التوازن التالي:



الذي يحدث تفاعله المباشر عند خضير الشراب، وتفاعله العكسي عند رفع القطاء عن الزجاجة.

سمات التوازن

لتفاعل التوازن أربع سمات عند ثبات شروطه :

- فهو حركي (ديناميكي).
- لتفاعله المباشر والراجع سرعة واحدة.
- تبقى تراكيز متفاعلاته ومنتجاته ثابتة أثناء التوازن.
- يتطلب، لحدوثه، جملة مغلقة.

1 تفاعل التوازن حركي

يعني ذلك أن جزيئات وأيونات المتفاعلات والمنتجات في تفاعل مستمر، فالمتفاعلات تتحول باستمرار إلى منتجات، والمنتجات تتحول بدورها إلى متفاعلات.

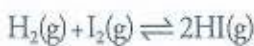
2 لتفاعله المباشر والعكسي سرعة واحدة

تتساوى في حالة التوازن سرعة التفاعل المباشر مع سرعة التفاعل العكسي. إذ تتحول جزيئات، أو أيونات، المتفاعلات إلى منتجات، كما تتحول جزيئات، أو أيونات، المنتجات، إلى متفاعلات بالسرعة ذاتها.

3 تبقى تراكيز المتفاعلات والمنتجات ثابتة أثناء

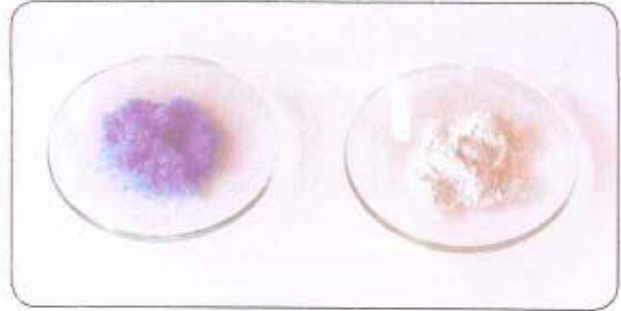
التوازن

تبقى هذه التراكيز ثابتة، في حالة التوازن لتساوي سرعتي التفاعلين المباشر والعكسي. ويمكن الوصول إلى هذه الحالة من جهتين، إذ يمكن في التفاعل التالي :



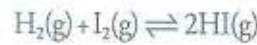
أن نطلق :

من مزيج من غاز الهيدروجين العديم اللون، وبخار اليود الأرجواني، أو من غاز يوديد الهيدروجين العديم اللون.

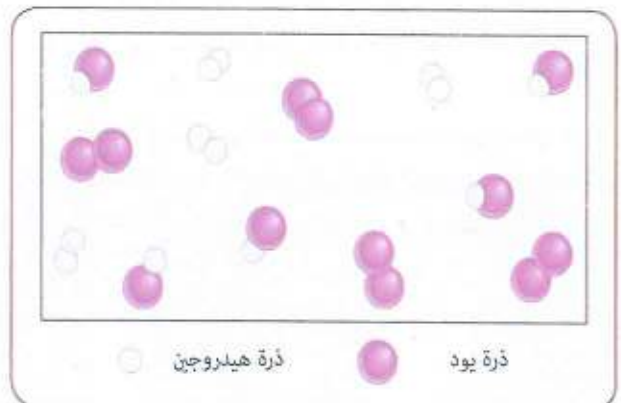


الشكل 2-8 تبدو فيه سلفات النحاس (II) الزرقاء وسلفاته اللامائية البيضاء.

التفاعلات الكيميائية يجري فيها كلا التفاعلين المباشر والعكسي في الوقت ذاته. كما إن هناك العديد من التفاعلات الكيميائية التي لا تُستنفذ متفاعلاتها بأكملها، فتتشكل فيها بعض المنتجات دون بلوغها المردود النظري الأعظمي. وينشأ فيها مزيج من المتفاعلات والمنتجات. فالمنتجات يتفاعل بعضها مع بعض لتعيد تكوين المتفاعلات. كما تفعل المتفاعلات لتكوين المنتجات. يسمى هذا النوع من التفاعلات التفاعل التوازن ويُدلّ عليه بسهمين مزدوجين غير مكتملين \rightleftharpoons ففي تفاعل غاز النتروجين في أنبوب محكم الإغلاق وفي الدرجة 400°C : 500K



تنفكك جزيئات يوديد الهيدروجين معيدة تكوين جزيئات اليود والهيدروجين بالسرعة ذاتها التي تتفاعل فيها هذه الجزيئات لتكوين يوديد الهيدروجين.



الشكل 3-8 لقطعة تظهر التوازن التحركي بين غازات الهيدروجين واليود ويوديد الهيدروجين.

اختبر معلوماتك

لهذه الاسئلة صلة بالمعطيات المبينة على الشكل (5-8).

أ- لماذا يتساوى تركيزا الهيدروجين واليود عند حالة التوازن.

ب- بين كيفية تغير شدة لون المزيج المتفاعل مع تقدم الزمن.

ج- بين سبب وجود 8.64 مول من جزيئات يوديد الهيدروجين في

المزيج المتوازن عند وجود 0.68 مولاً من جزيئات اليود.

الحقيقة

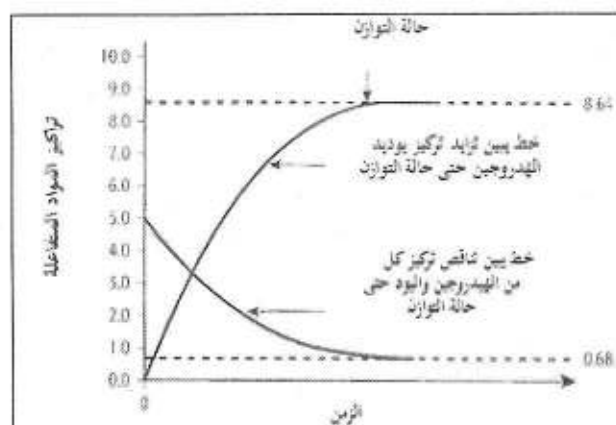
يستعمل الكيميائيون كلمة عياني (أو كبري) لوصف الخصائص الملاحظة التي يمكن تحديدها بسهولة، مثل لون مادة ما وكتلتها أو تركيبها. وتعني كلمة عياني ما يمكن رؤيته بالعين المجردة، ولا تتغير في حالة التوازن. الخصائص العيانية للجملعة.

4 يتطلب حدوث التوازن جملعة مغلقة.

الجملعة المغلقة هي جملعة لا تفلت منها إلى جوارها أي من موادها المتفاعلة. أما **الجملعة المفتوحة** فتفقد بعض موادها إلى هذا الجوار. يبين الشكل 6-8 الفرق بين الجملعة المفتوحة والجملعة المغلقة من خلال مثال عن تفكك كربونات الكالسيوم عند تسخينها في وعاء مغلق وفي درجة حرارة مرتفعة.

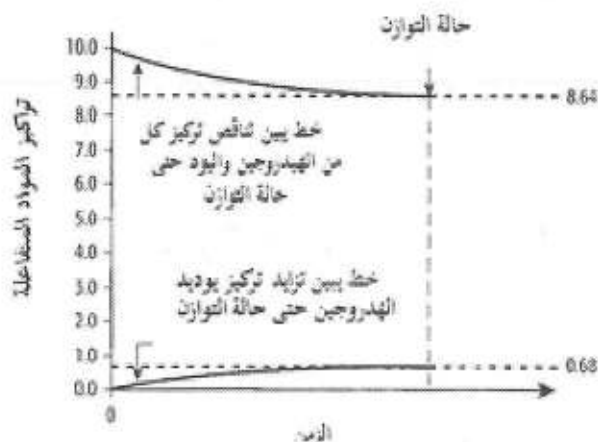
يمكن دراسة العديد من التفاعلات الكيميائية دون وضعها في أوعية مغلقة. إذ يمكن الوصول إلى حالة التوازن في أوعية مفتوحة إذا جرى التفاعل بكامله في محلول دون أن ينطلق منه أي غاز.

ونرى على الشكل 4-8 تطوّر تفاعل 5 مولات من كل من جزيئات اليود وجزيئات الهيدروجين في الدرجة 500K وفي وعاء مغلق حجمه 1dm^3 . حيث يخفت مع تقدم الزمن. اللون الأرجواني لأبخرة اليود حتى تبلغ الجملعة حالة توازنها. و عندها يكون عدد مولات كل من الهيدروجين واليود مساوياً 0.68 مول. وعدد جزيئات يوديد الهيدروجين 8.64 مول.



الشكل 4-8 يبين هذا الشكل تغير تراكيز المواد المتفاعلة عند تفاعل 5 مولات من كل من الهيدروجين واليود لتعطي في تفاعل متوازن. يوديد الهيدروجين في وعاء حجمه 1dm^3 .

كما نرى على الشكل 5-8 إنه يمكن الوصول إلى حالة التوازن ذاتها عند الانطلاق من عشرة مولات من يوديد الهيدروجين التي تتفكك إلى هيدروجين ويود. وحيث تكون تراكيز مكونات الجملعة المتوازنة هي ذاتها كما في الحالة السابقة.



الشكل 5-8 يبين هذا الشكل تغير تراكيز المواد المتفاعلة عند تفكك 10.00 مولات من يوديد الهيدروجين لتعطي في تفاعل متوازن غازي الهيدروجين واليود في وعاء حجمه 1dm^3 .

2-8 تغير وضعية التوازن

وضعية التوازن

ترتبط وضعية التوازن بالمقادير النسبية للمتفاعلات والمنتجات في المزيج المتوازن. وإذا ما اضطرت هذه الوضعية (بتغيرٍ بطرأ على درجة حرارة المزيج مثلاً، وازداد تركيز المنتجات بالنسبة لتركيز المتفاعلات. تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين. أما إذا أدى هذا الاضطراب إلى تناقص تركيز المنتجات بالنسبة لتركيز المتفاعلات. فإن وضعية التوازن تنزاح نحو اليسار.

مبدأ لوشاتولييه

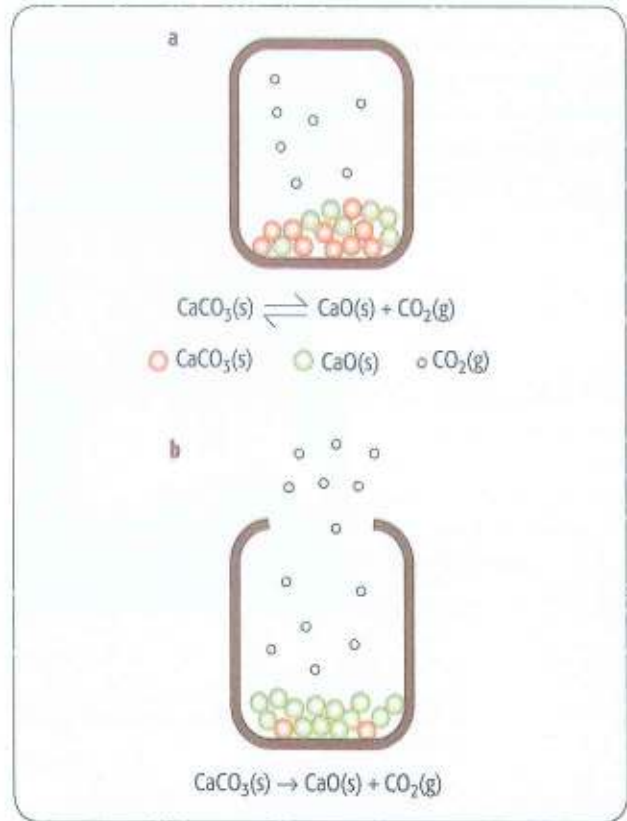
يؤثر تغير درجة حرارة جملة متوازنة وتراكيز مكوناتها (متفاعلاتها ومنتجاتها) على وضعية توازنها. وإذا ما كان أيٌّ من هذه المكونات غازاً فإن تغير ضغط الجملة قد يؤثر أيضاً على هذه الوضعية. كان الكيميائي الفرنسي هنري لوشاتولييه (1850-1936) أول من لاحظ كيفية تأثير هذه العوامل على وضعية التوازن. ووضع لذلك قاعدة عامة تعرف **بمبدأ لوشاتولييه**: ننص على ما يلي:

إذا طرأ أيُّ تغير على واحد أو أكثر من العوامل التي تؤثر في حالة جملة متوازنة. انزاحت وضعية توازنها نحو الجهة التي تقلل من تأثير هذا التغير (أو تعاكسه).

يمكن معرفة تأثير تغير الضغط أو التركيز من المعادلة الستوكيومترية للتفاعل المتوازن. كما يمكن معرفة تأثير تغير درجة الحرارة من تغير أنثالبية هذا التفاعل.

تأثير تغير التركيز في وضعية التوازن؟

- عند تزايد تركيز واحد أو أكثر من المتفاعلات:
- فإن الجملة لا تكون في حالة توازن.
- وتحول وضعية توازنها نحو اليمين للتقليل من تأثير تزايد تركيز المتفاعل.
- ويتكون المزيد من المنتجات حتى عودة حالة التوازن من جديد.
- عند تزايد تركيز واحد أو أكثر من المنتجات:
- فإن الجملة لا تكون في حالة توازن.
- وتحول وضعية توازنها نحو اليسار للتقليل من تأثير تزايد تركيز المنتج.
- ويتكون المزيد من المتفاعلات حتى عودة حالة التوازن من جديد.



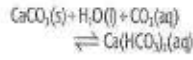
الشكل 8-6-1 يوضح هذا الشكل جملة مغلقة (a) لا يفلت منها الغاز CO_2 نحو جوارها. وهي جملة متوازنة تضم كربونات الكالسيوم وأكسيد غاز ثنائي أكسيد الكربون. كما تبدو على الشكل جملة مفتوحة (b) تنفك فيها كربونات الكالسيوم بصورة مستمرة. بسبب ضياع غاز ثنائي أكسيد الكربون لا تطلقه نحو الجوار لذلك تنفك كربونات الكالسيوم بكاملها في هذه الجملة.

اختبر معلوماتك

يحتوي كأس محلولاً مائياً مشبعاً من كلوريد الصوديوم. على تماس مع هذا الكلوريد الصلب غير المنحل. تنتقل أيونات الصوديوم وأيونات الكلوريد بصورة مستمرة من الجسم الصلب إلى المحلول وبالعكس.

- 1- بيّن لماذا تعد محتويات هذا الكأس جملة مغلقة.
- 2- بيّن لماذا لا يتغير تركيز محلول كلوريد الصوديوم المشبع مع استمرار حركة الأيونات من الجسم الصلب إلى المحلول.
- ب- البروم سائل أحمر يتبخر بسهولة في درجة حرارة الغرفة. يوضع بعض منه في وعاء مغلق فيلاحظ أن لون أبخرته الحمراء يصبح أكثر فاكثراً سمرة وقتمة حتى يثبت. ويبقى بعض من البروم السائل في الوعاء. بيّن ماذا يحدث بدلالة تغير تركيز جزيئات البروم في البخار.

الشكل 7-8 تتكون الصواعد والنوازل من حركة مزيج من الماء وثنائي أكسيد الكربون وكربونات الكالسيوم بين صخور كهف أو مغارة. ويتحقق في هذا المزيج التوازن التالي:

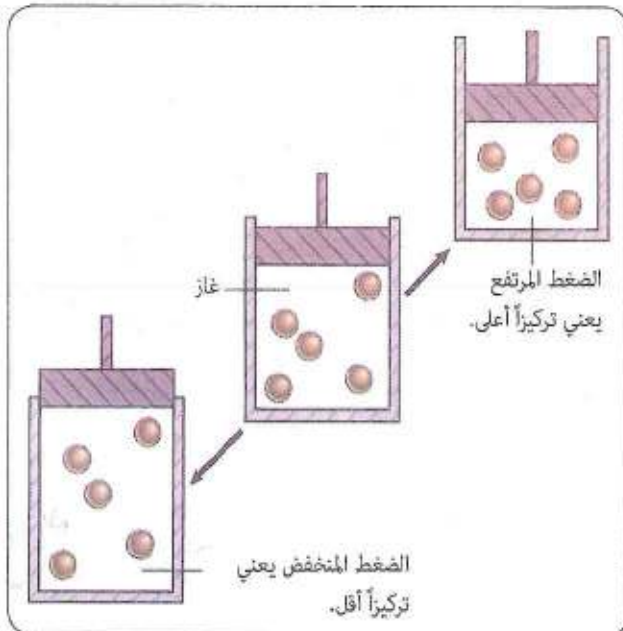


عند وصول قطرات من هذا المزيج إلى سقف المغارة وتوَّضعها عليه ينطلق منه بعض من ثنائي أكسيد الكربون نحو الجوف فينزاح التوازن السابق نحو اليسار وترسب كربونات الكالسيوم.



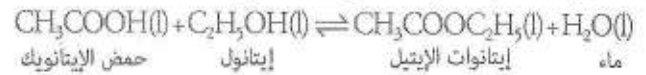
تأثير الضغط على وضعيّة التوازن

يؤثر الضغط على توازن التفاعلات التي تكون متفاعلاتها ومنتجاتها غازات. لأن جزيئات الأجسام الصلبة والسائلة، أو أيوناتها، تكون مترابطة ولا يمكن ضغطها بسهولة. بخلاف الغازات التي تتباعد جزيئاتها. بعضها عن بعض (الشكل 8-8).



الشكل 8-8 للضغط تأثير واضح على تركيز الغازات.

لنعتبر التفاعل التالي مثلاً عن هذا التأثير:



ماذا يحدث عند إضافة مزيد من الإيتانول؟

- * يزداد تركيز الإيتانول.
- * يجب إزاحة بعض الإيتانول، وفقاً لمبدأ لوشاتولييه، للتقليل من تأثير الإيتانول المضاف.
- * ينزاح التوازن نحو اليمين.
- * يتفاعل مزيد من الإيتانول مع حمض الإيتانويك ويتكون مزيد من إيتانوات الإيتيل والماء.
- * ماذا يحدث عند إضافة مزيد من الماء؟
- * يزداد تركيز الماء.
- * يجب إزاحة بعض الماء، وفقاً لمبدأ لوشاتولييه، للتقليل من تركيز الماء المضاف.
- * ينزاح التوازن نحو اليسار.
- * يتفاعل مزيد من الماء مع إيتانوات الإيتيل ويتكون مزيد من الإيتانول وحمض الإيتانويك.

ماذا يحدث عند إزاحة بعض الماء؟

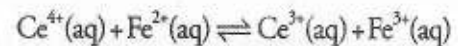
- * يقل تركيز الماء.
- * يجب إضافة بعض الماء، وفقاً لمبدأ لوشاتولييه لزيادة تركيزه.
- * ينزاح التوازن نحو اليمين.
- * يتفاعل مزيد من الإيتانول مع حمض الإيتانويك ويتكون مزيد من الماء وإيتانوات الإيتيل.

اختبر معلوماتك

3_ أ. نعتبر التفاعل المتوازن التالي:



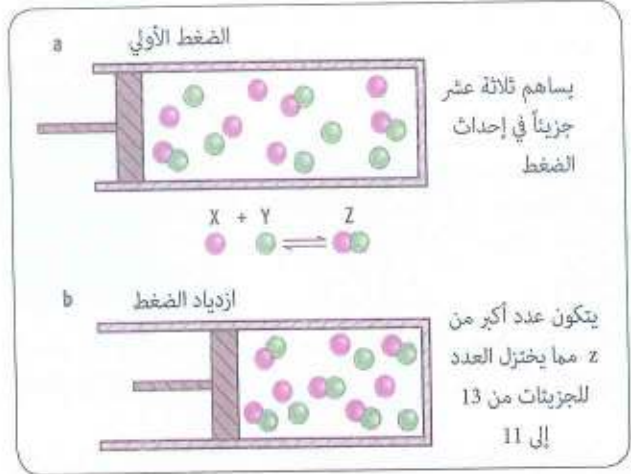
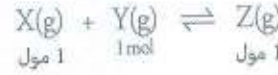
- بين ما يحدث لوضعية التوازن عند:
- إضافة المزيد من $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(l)$.
 - إزاحة بعض من $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)$.
- ب. نعتبر التفاعل المتوازن التالي:



- بين ما يحدث لوضعية التوازن عند:
- ازدياد تركيز الأيونات $\text{Fe}^{2+}(aq)$.
 - إضافة الماء إلى المزيج المتوازن.

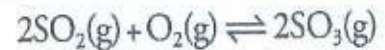
ينشأ ضغط الغاز من صدم جزيئاته جدران الوعاء الذي يحويها حيث يساهم كل جزيء في خلق الضغط الكلي للغاز. لذلك يزداد ضغط الغاز في درجة حرارة ثابتة وفي حجم محدد، بازدياد عدد جزيئاته.

يبين الشكل 8-9 تأثير زيادة الضغط على التفاعل الممثل بالعلاقة :



الشكل 8-9 يؤثر زيادة الضغط في انزياح التوازن نحو اليمين لتكوين عدد من الجزيئات Z أكبر من عددها السابق. ويكون العدد الكلي للجزيئات أقل مما كان عليه.

في هذا التفاعل جزيئان غازيان في الطرف الأيسر وجزيء واحد في الطرف الأيمن. لذلك وعند ازدياد الضغط في درجة حرارة ثابتة: تنقرب الجزيئات بعضها من بعض (بسبب تزايد الضغط). تنزاح وضعية التوازن نحو الجهة التي تعمل على الإقلال من هذا التزايد. يجري الانزياح نحو الجهة ذات عدد الجزيئات الغازية الأقل (أي نحو الجهة التي تعاكس تزايد الضغط). يتكون المزيد من المنتج Z بدءاً من المتفاعلين X و Y حتى يستتبع التوازن من جديد. لنعتبر مثلاً التفاعل:



في الطرف الأيسر من معادلة هذا التفاعل ثلاثة مولات غازية. وفي طرفها الأيمن مولان فقط.

ماذا سيحدث عند ازدياد الضغط ؟ يزداد اقتراب الجزيئات بعضها من بعض (بسبب تزايد الضغط). ينزاح التوازن. وفقاً لمبدأ لوشاتولييه. نحو الجهة التي يقل فيها عدد الجزيئات الغازية.

- * تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين.
- * يزداد عدد الجزيئات SO_2 و O_2 المتفاعلة لتكوين SO_3 .
- * ماذا يحدث عند خفض الضغط ؟
- * يزداد تباعد الجزيئات بعضها عن بعض (بسبب انخفاض الضغط).
- * ينزاح التوازن. وفقاً لمبدأ لوشاتولييه. نحو الجهة التي يزداد فيها عدد الجزيئات الغازية.
- * تنزاح وضعية التوازن نحو اليسار.
- * يزداد تفكك الجزيئات SO_3 وتكون الجزيئات SO_2 و O_2 .
- يلخص الجدول 8-1 تأثير تبدلات الضغط على تفاعلين غازيين آخرين.

تبدل الضغط	يقل عدد الجزيئات الغازية في الطرف الأيمن	يزداد عدد الجزيئات الغازية في الطرف الأيمن
	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2$
ازدياد الضغط	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المنتجات	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المتفاعلات
	فيتكون المزيد من NH_3	فيتكون المزيد من N_2O_4
تناقص الضغط	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المتفاعلات فيتكون المزيد من N_2 و H_2	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المنتجات فيتكون المزيد من NO_2

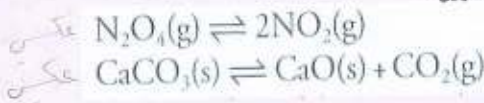
الجدول 8-1: تأثير تبدلات الضغط في التفاعلات الغازية.

لاحظ

* إن وضع نات الغازية وحدها عند تحديد تأثير الضغط على وضعية التوازن.

اختبر معلوماتك

4_ أ_ ماذا تتوقع أن يكون تأثير تزايد الضغط في التفاعلين التاليين:



ب- ماذا تتوقع أن يكون تأثير تناقص الضغط على التفاعل :



تأثير درجة الحرارة في وضعية

التوازن

يتفكك يوديد الهيدروجين في تفاعل ماص للحرارة وفق التفاعل



ويبدو في الجدول (2-8) تأثير تبدل درجة الحرارة على تراكيز المواد المتفاعلة في حالة التوازن. عند تفكك هذا المركب.

درجة الحرارة (درجة سلسية °C)	تركيز HI في حالة التوازن مقدراً بـ mol dm ⁻³	تركيز H ₂ (أو I ₂) في حالة التوازن مقدراً بـ mol dm ⁻³
25	0.934	0.033
230	0.864	0.068
430	0.786	0.107
490	0.773	0.114

الجدول 2-8 تأثير درجة الحرارة على تفكك يوديد الهيدروجين.

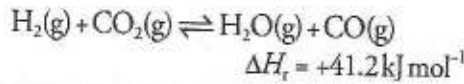
يلخص الجدول 3-8 تأثير تبدلات درجة الحرارة على التفاعلات الماصة للحرارة والتفاعلات الناشئة لها.

تبدل درجة الحرارة	التفاعل ماص للحرارة $2\text{HI(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{(g)} + \text{I}_2\text{(g)}$	التفاعل ناشئ للحرارة $2\text{SO}_2\text{(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_3\text{(g)}$
ارتفاع درجة الحرارة	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة اللنتاجات فيكون المزيد من H ₂ و I ₂ .	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المتفاعلات فيكون المزيد من SO ₂ و O ₂ .
انخفاض درجة الحرارة	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة المتفاعلات فيكون المزيد من HI.	تنزاح وضعية التوازن نحو جهة اللنتاجات فيكون المزيد من SO ₃ .

الجدول 3-8 تأثير درجة الحرارة على التفاعلات الماصة للحرارة والناشئة لها.

اختبر معلوماتك

5. ماذا نتوقع أن يكون تأثير ارتفاع درجة الحرارة على التفاعل



ب. في التفاعل :



يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى ازدياد مقدار CO₂ المتكون تحت ضغط

ثابت

بين أن كان هذا التفاعل ناشئاً للحرارة أو ماصاً لها وعلّل إجابتك.

هل للحفازات تأثير في وضعية

التوازن؟

الحفاز مادة تزيد سرعة التفاعل الكيميائي. فهو يسرع الزمن اللازم للوصول إلى حالة التوازن دون أن يؤثر على وضعيته بعد بلوغها. ذلك لأنه يزيد بالمقدار ذاته. سرعتي التفاعلين : المباشر (المتقدم) والعكسي (الراجع).

نرى من معطيات هذا الجدول أن تراكيز المنتجات تزداد عند ارتفاع درجة الحرارة. أي أن وضعية التوازن تنزاح نحو اليمين. يمكن تفسير ذلك بدلالة مبدأ لوشاتوليه:

- يؤدي ارتفاع درجة الحرارة إلى تزايد طاقة الجلملة.
- يسير التفاعل. وفقاً لمبدأ لوشاتوليه. في الاتجاه المعاكس لتزايد الطاقة.
- فهو يسير في اتجاه امتصاص الطاقة وهو اتجاه التفاعل الماص للحرارة.

- تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين مكونة المزيد من H₂ و I₂.
- هذا وإذا كان ارتفاع درجة الحرارة ينشط التفاعلات الماصة للحرارة. فإن خفض هذه الدرجة ينشط التفاعلات الناشئة للحرارة: يؤدي خفض درجة الحرارة إلى تناقص طاقة الجلملة.
- يسير التفاعل. وفقاً لمبدأ لوشاتوليه. في الاتجاه المعاكس لتناقص الطاقة.
- فهو يسير في اتجاه تحرير الطاقة. وهو اتجاه التفاعل الناشئ للحرارة.

3-8 عبارات التوازن

وثابته K_c

عبارات التوازن

بتفاعل الهيدروجين الغازي وبخار اليود في أنبوب مغلق في الدرجة (500K) وفق التفاعل المتوازن التالي:



ويبين الجدول 4-8 العلاقة بين تراكيز مواد هذا التفاعل (متفاعليه ومنتجه) حيث تدلّ الأفواس المربعة في العمود الأخير من الجدول على تراكيز هذه المواد مقدرة بـ moldm^{-3} . تم الحصول على هذه القيم عبر:

- خفض عدة أنابيب بتراكيز أولية متباينة من كل من H_2 و I_2 و HI.
- إيصال محتويات هذه الأنابيب إلى حالة التوازن في الدرجة 500K.
- تحديد تراكيز مكوناتها الثلاثة H_2 و I_2 و HI في حالة التوازن.
- تحديد قيمة عبارة الترتيب الخاص المبين في العمود الأخير من الجدول. بأخذ مربع تركيز يوديد الهيدروجين وقسمته على جداء تركيزي اليود والهيدروجين في حالة التوازن. حيث يمكن تحديد قيمة هذه العبارة من معطيات السطر الأول في الجدول 4-8 على النحو:

$$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(8.64 \times 10^{-3})^2}{(0.68 \times 10^{-3})(0.68 \times 10^{-3})} = 161$$

نلاحظ أن لعبارة هذا الترتيب الخاص محسوبة بدلالة المعطيات الواردة في الجدول بأسطره المختلفة. قيمة ثابتة تقريباً وهي حوالي 160. أيّا كانت قيم التراكيز الأولية لـ H_2 و I_2 و HI.

نُسمى القيمة الثابتة لهذه العبارة **ثابتة التوازن** K_c . حيث يشير الدليل السفلي الوارد فيها إلى أن قيمتها قد حُدّت بدلالة قيم تراكيز المواد المتفاعلة.

وهكذا فإن علاقة بسيطة تجمع الثابتة K_c مع تراكيز المتفاعلات والمنتجات في حالة التوازن ومع المعادلة الستوكيومترية للتفاعل. تُسمى هذه العلاقة **عبارة التوازن** (أو عبارة ثابتة التوازن). نعتبر التفاعل العام:



حيث تدل الأحرف q, p, n, m على أعداد مولات المواد المتفاعلة الواردة في معادلة التفاعل.

نكتب عبارة ثابتة توازن هذا التفاعل على النحو تركيز المنتج D

$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

عند مولات المتفاعل B تركيز المتفاعل B

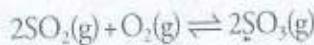
أمثلة محلولة

1. أكتب عبارة الثابتة K_c للتفاعل:



$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

2. اكتب عبارة الثابتة K_c للتفاعل:



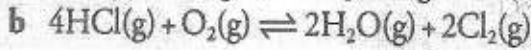
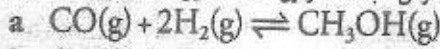
$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$$

$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$	تركيز HI في حالة التوازن moldm^{-3}	تركيز I_2 في حالة التوازن moldm^{-3}	تركيز H_2 في حالة التوازن moldm^{-3}
161	8.64×10^{-3}	0.68×10^{-3}	0.68×10^{-3}
159	6.30×10^{-3}	0.50×10^{-3}	0.50×10^{-3}
161	18.8×10^{-3}	2.00×10^{-3}	1.10×10^{-3}
160	16.1×10^{-3}	0.65×10^{-3}	2.50×10^{-3}

الجدول 4-8 العلاقة بين تراكيز H_2 و I_2 و HI في حالة التوازن في التفاعل $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$

اختبر معلوماتك

6. اكتب عبارتي ثابتة التوازن للتفاعلين التاليين وحدد واحدتيهما .



بعض الأمثلة عن حسابات التوازن

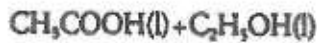
أمثلة محلولة

5. تعطى في هذا المثال أعداد مولات المتفاعلات والمنتجات في

حالة التوازن. وكذلك حجم المزيج المتفاعل .

يتفاعل الإيثانول مع حمض الإيثانويك، لتكوين إيثانات الإيثيل

والماء وفق المعادلة:



ويحوي حجم مقداره 500cm^3 من المزيج المتفاعل في حالة التوازن:

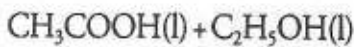
0.235 مول من حمض الإيثانويك و 0.0350 مول من الإيثانول و

0.182 مول من كل من إيثانات الإيثيل والماء .

احسب، بدلالة هذه المعطيات، قيمة ثابتة التوازن K_c .

الخطوة الأولى: كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل مع تراكيز موادها

إلى الأسفل من صيغها :

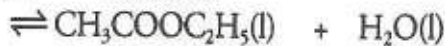


$$0.235 \times \frac{1000}{500}$$

$$0.0350 \times \frac{1000}{500}$$

$$0.470 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$0.070 \text{ mol dm}^{-3}$$



$$0.182 \times \frac{1000}{500}$$

$$0.182 \times \frac{1000}{500}$$

$$0.364 \text{ mol dm}^{-3}$$

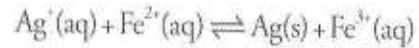
$$0.364 \text{ mol dm}^{-3}$$

الخطوة الثانية : كتابة عبارة ثابتة التوازن

بدلالة التراكيز:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

لا تُورد في عبارة ثابتة التوازن المواد الصلبة الواردة في المعادلة الستوكيومترية للتفاعل. لأن تراكيزها تظل ثابتة مهما كانت مقاديرها. ففي التفاعل :



تكتب عبارة ثابتة التوازن على النحو :

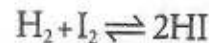
$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{aq})]}{[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{Fe}^{2+}(\text{aq})]}$$

ما هي وحدات الثابتة K_c ؟

تتوقف هذه الوحدات على شكل عبارة هذه الثابتة التي يدل فيها على قيم التراكيز في الأقواس المربعة بالوحدات mol dm^{-3} .

أمثلة محلولة

3- بين وحدات الثابتة K_c في التفاعل :

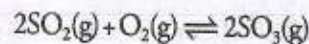


$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

$$\text{Units of } K_c = \frac{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}$$

تفاني هذا الواحدات فيما بينها . لذلك ليس لهذه الثابتة من واحدات في هذا التفاعل .

4- بين وحدات الثابتة K_c في التفاعل :



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

واحدات K_c

$$= \frac{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}$$

$$= \frac{1}{\text{mol dm}^{-3}} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

الخطوة الثالثة : وضع قيم تراكيز المواد في حالة التوازن في هذه العبارة :

$$K_c = \frac{(0.364) \times (0.364)}{(0.470) \times (0.070)} = 4.03$$

(تكتب قيمه الثابتة بثلاثة ارقام)

الخطوة الرابعة : وضع وحدات التراكيز في عبارة الثابتة :

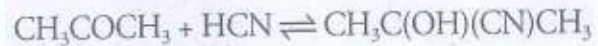
$$\frac{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$

نتفانى هذه الوحدات فيما بينها ولا تكون هناك واحدة للثابتة K_c فهي عدد مجرد وقيمته 4.03.

ملاحظة: إذا تساوت أعداد المولات في الحدين الأعلى والأسفل من عبارة الثابتة K_c , يمكن لحساب قيمتها استعمال هذه الأعداد بدل التراكيز؛ أما في الحالات الأخرى، حيث يُعطى حجم الجملة المتوازنة، فتحسب أولاً قيم التراكيز قبل وضعها في عبارة الثابتة K_c .

6- تُعطى في هذا المثال التراكيز الأولية للمتفاعلات وتركيز المنتج في حالة التوازن.

يتفاعل البروبانون مع سيانيد الهيدروجين وفق المعادلة :



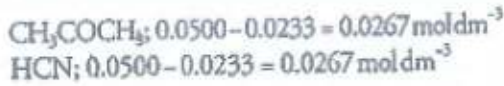
يترك مزيج تركيزه $0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$ من كل من البروبانون وسيانيد الهيدروجين حتى يبلغ حالة التوازن في درجة حرارة الغرفة، حيث يبلغ تركيز المنتج $0.0233 \text{ mol dm}^{-3}$ احسب قيمة الثابتة K_c لهذا التفاعل .

الخطوة الأولى : كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل مع كتابة معطيات المسألة إلى الأسفل من صيغ موادها المتفاعلة :

	CH_3COCH_3	+	HCN	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{C(OH)(CN)CH}_3$
initial conc.	0.0500		0.0500		0
	mol dm^{-3}		mol dm^{-3}		
conc. at equilibrium	to be calculated		to be calculated		$0.0233 \text{ mol dm}^{-3}$

الخطوة الثانية: حساب قيم تراكيز المتفاعلات في حالة التوازن .

يبدو من معادلة التفاعل أن تكون مول من المنتج يرافقه استهلاك مول من كل من المتفاعلين. لذلك يكون تركيزا هذين المتفاعلين في حالة التوازن كمابلي :



الخطوة الثالثة: كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة التراكيز.

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{C(OH)(CN)CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HCN}]}$$

الخطوة الرابعة : وضع قيام تراكيز المواد في حالة التوازن في هذه العبارة :

$$K_c = \frac{(0.0233)}{(0.0267) \times (0.0267)} = 32.7$$

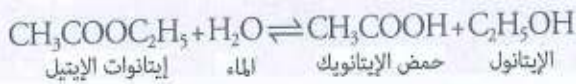
(تكتب قيمه الثابتة بثلاثة ارقام)

الخطوة الخامسة : وضع وحدات التراكيز في عبارة الثابتة .

$$\frac{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})} = \frac{1}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$K_c = 32.7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

7 - تُعطى في هذا المثال التراكيز الأولية للمتفاعلات وتراكيزها في حالة التوازن. دون أي معطيات عن المنتجات .
تنحلّم إيتانوات الإيتيل في الماء وفق المعادلة :



يضاف 0.1000 مول من إيتانوات الإيتيل إلى 0.1000 مول من الماء. ويضاف إلى المزيج المتكوّن مقدار ضئيل من حفّاز حمضي، ثم يُجعل حجم المزيج مساوياً 1 dm^3 بإضافة مذيب خامل إليه. يبلغ عدد مولات الماء 0.0654 مول في حالة التوازن. احسب قيمة الثابتة K_c لهذا التفاعل.

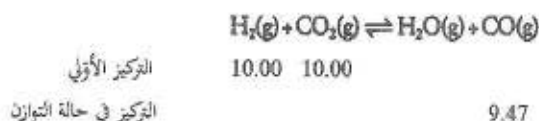
الخطوة الخامسة: وضع وحدات التركيز في عبارة الثابتة :

$$\frac{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \times (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})}$$

تتفانى هذه الوحدات فيما بينها، ولا تكون هناك واحدة للثابتة K_c ، فهي عدد مجرد وقيمتها 0.280.

اختبر معلوماتك

7 - احسب قيمة الثابتة K_c للتفاعل التالي بدلالة قيم التراكيز المبيّنة مقدرة بـ mol dm^{-3} .



الحقيقة

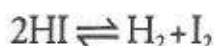
كان الكيميائيان النرويجيان كلانو غولدمبرغ (K.Guldberg) وبينتر واج (P.Waage) أول من أجرى بعض الحسابات المرتبطة بالتوازن الكيميائي، ونشروا آراءهما حولها سنة 1864، لذلك يدعى القانون الذي توصلوا إليه، والذي يجمع بين ثابتة التوازن وتراكيز المواد المتفاعلة في حالة التوازن والمعادلة الستوكيومترية للتفاعل. قانون فعل الكتلة أو قانون غولدمبرغ و واج.

الحقيقة

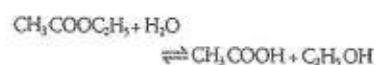
تحتوي كريات الدم الحمراء صباغ الهيموغلوبين ويرتبط الأكسجين معه بتفاعل متوازن تنوقف وضعيته توازنه على مقدار تركيز الأكسجين في الدم.

الثابتة K_c وتبدلات التركيز

لا تتبدل قيمة الثابتة K_c عند تغّير تراكيز المتفاعلات والمنتجات، إذا بقيت شروط التفاعل الأخرى ثابتة.
نعتبر مثلاً، تفاعل تفكك يوديد الهيدروجين.



الخطوة الأولى: كتابة المعادلة الموزونة للتفاعل مع كتابة معطيات المسألة إلى الأسفل من صيغ موادها المتفاعلة:

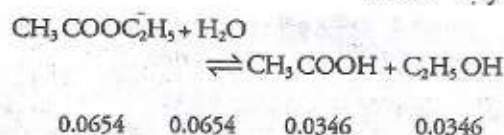


للتراكيز الأولية	0.1000	0.1000	0	0
التركيز في حالة التوازن	mol dm^{-3}	mol dm^{-3}	0.0654	mol dm^{-3}

الخطوة الثانية: حساب قيم التراكيز المجهولة في حالة التوازن. يبدو من معادلة التفاعل أن مولاً من إيتانوات الإيثيل يتفاعل مع مول من الماء ولنساي التراكيزين الأوليين لهذين المتفاعلين. فإن تركيز إيتانوات الإيثيل في حالة التوازن يكون مساوياً تركيز الماء وهو $0.0654 \text{ mol dm}^{-3}$. كما يكون مقدار كل من إيتانوات الإيثيل والماء المستهلكين في تكوين المنتجين مساوياً:

$$0.0346 \text{ mol dm}^{-3} = (0.1000 - 0.0654)$$

ويكون تركيز كل واحد من المنتجين مساوياً هذا المقدار، لأن مولاً واحداً من الماء يُكوّن مولاً واحداً من كلٍّ من هذين المنتجين. لذلك يكون تركيزا هما في حالة التوازن مساويين: $0.0346 \text{ mol dm}^{-3}$. ويكون تركيز مكونات الجملة في حالة التوازن كما هو مبين فيما يلي. مقدراً بـ mol dm^{-3} :



الخطوة الثالثة: كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة التراكيز:

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}]}$$

الخطوة الرابعة: وضع قيم تراكيز المواد في حالة التوازن في هذه العبارة:

$$K_c = \frac{(0.0346) \times (0.0346)}{(0.0654) \times (0.0654)} = 0.280$$

(تكتب قيمة الثابتة بثلاثة أرقام)

درجة الحرارة /K	قيمة الثابتة K_c (لا وحدات لها)
300	1.26×10^{-3}
500	6.25×10^{-3}
1000	18.5×10^{-3}

الجدول 5-8 تغيّر قيمة الثابتة K_c عند تبدّل درجة الحرارة في



بؤدّي رفع درجة الحرارة إلى ازدياد تركيز كل من SO_2 و O_2 وخفض تركيز SO_3 .

مما يعني خفض قيمة الثابتة K_c :

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$$

الذي تبلغ قيمة ثابتة توازنه 6.25×10^{-3} في الدرجة 500K.

$$K_c = \frac{[H_2] [I_2]}{[HI]^2} = 6.25 \times 10^{-3}$$

يضطرب هذا التوازن عند إضافة مزيد من يوديد الهيدروجين إلى مزيج الغازي :

* فتقلّ في عبارة الثابتة K_c نسبة تركيزي المنتجين إلى تركيز المتفاعل .

* وللعودة إلى حالة التوازن. يزداد تركيزا المنتجين $[H_2]$ و $[I_2]$ و يقلّ تركيز المتفاعل $[HI]$.

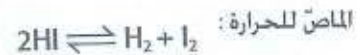
* ويتمّ بلوغ حالة التوازن ثانية. عند ما تحقّق قيم تراكيز المقادير الواردة في عبارة الثابتة K_c . القيمة المحددة لهذه الثابتة وهي 6.25×10^{-3} .

الثابتة K_c وتبدلات الضغط

يؤثر تبدّل الضغط على وضعية التوازن عند ثباتين أعداد الجزيئات الغازية بين طرفي المعادلة الكيميائية، فينزاح نحو الجهة التي يعاكس فيها عدد جزيئاتها تبدّل الضغط الحاصل. ولا تتبدل قيمة الثابتة K_c في الحالات الأخرى، إذا بقيت شروط التفاعل الأخرى ثابتة.

الثابتة K_c وتبدلات درجة الحرارة

يزيح ارتفاع درجة الحرارة التفاعلات الماصة للحرارة، مثل تفاعلات التفكك، نحو جهة تكوّن المزيد من المنتجات. ففي التفاعل التالي

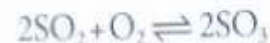


بؤدّي رفع درجة الحرارة إلى ازدياد تركيز كل من H_2 و I_2 وإلى خفض تركيز HI، مما يعني ازدياد قيمة الثابتة K_c .

$$K_c = \frac{[H_2] [I_2]}{[HI]^2}$$

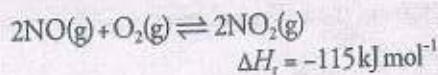
يتبين الجدول 5-8 كيفية تغيّر قيمة الثابتة K_c عند تبدّل درجة الحرارة.

أمّا في التفاعلات الناشئة للحرارة، مثل تفاعلات تكوّن المنتجات، فإن ارتفاع درجة الحرارة يزح التوازن باتجاه التفاعل العكسي (الراجع)، أي باتجاه تكوّن المزيد من المتفاعلات؛ ففي التفاعل التالي الناشئ للحرارة:



اختبر معلوماتك

8_أ ما هو تأثير ارتفاع درجة الحرارة في قيمة الثابتة K_c في التفاعل :



ب_ اشرح لماذا لا يؤثر ازدياد تركيز الأكسجين في هذا التفاعل على قيمة الثابتة K_c .

4-8 التوازن في التفاعلات الغازية.

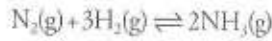
ثابتة التوازن K_p .

الضغط الجزئي

يعدّ قياس الضغط في التفاعلات الغازية أسهلّ من قياس التراكيز. وينشأ الضغط الكلي في مزيج غازي من قيام كل جزيء فيه بصدم جدران الوعاء الذي يحويه؛ لذلك وفي درجة حرارة ثابتة، فإن كلّ غاز في المزيج يساهم في خلق الضغط الكلي بنسبة عدد مولاته فيه كما يبدو في الشكل 8-10. يُسمى الضغط الذي يؤثر به كلّ غاز في المزيج بـ **الضغط الجزئي** لذلك الغاز.

عبارة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية

- تكتب عبارة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية على نحو مماثل لعبارته بدلالة التراكيز. على أن هناك بعض التباينات ندل عليها فيما يلي:
 - يستعمل رمز الضغط P للدلالة على الضغط الجزئي.
 - تكتب رموز وصيغ المتفاعلات والمنتجات دليلاً سلفياً لهذا الرمز.
 - تكتب أعداد متفاعلات ومنتجات خاصة أساً للرمز (أي قوة يرفع إليها الرمز).
 - لا تستعمل الأقواس المربعة في هذه العبارات.
 - يُدل على ثابتة التوازن بالرمز K_p ، وهي ثابتة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية. يوضح المثال التالي كل ما سبق:
- في التفاعل التالي :



تكتب عبارة الثابتة K_p على النحو :

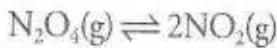
$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

ما هي وحدات الثابتة K_p ؟

تتوقف هذه الوحدات على شكل عبارة هذه الثابتة التي يُدل فيها على قيم الضغوط الجزئية بوحدات الباسكال (Pa).

أمثلة محلولة

8- يتن واحدات الثابتة K_p في التفاعل :

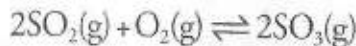


تكتب عبارة الثابتة K_p لهذا التفاعل على النحو :

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$\frac{\text{Pa} \times \text{Pa}}{\text{Pa}} = \text{Pa} \quad \text{وواحداتها :}$$

9- يتن واحدات الثابتة K_p في التفاعل :



تكتب عبارة هذه الثابتة على النحو :

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

وواحداتها :

$$\frac{\text{Pa} \times \text{Pa}}{\text{Pa} \times \text{Pa} \times \text{Pa}} = \frac{1}{\text{Pa}} = \text{Pa}^{-1}$$

الحقيقة

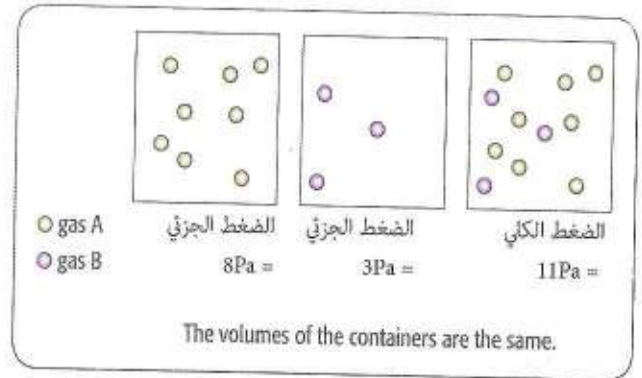
تبين معادلة الغاز الكامل ارتباط تركيز الغاز بضغطه :

$$pV = nRT$$

نعاد كتابة هذه المعادلة على نحو يظهر تركيز الغاز :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

حيث يبدو تناسب هذا التركيز مع الضغط عند ثبات درجة الحرارة. لثبات قيمة R ، وهي ثابتة الغازات الكاملة.



الشكل 8-10 يساهم كل غاز في المزيج الغازي بخلق الضغط الكلي للمزيج بنسبة عدد مولاته فيه.

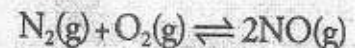
ويكون الضغط الكلي للمزيج مساوياً مجموع الضغوط الجزئية لمكوناته :

$$P_{\text{الكلي}} = P_A + P_B + P_C$$

حيث P_A و P_B و P_C هي الضغوط الجزئية لمكونات المزيج الغازي.

اختبر معلوماتك

9- يجري التفاعل التالي في درجة حرارة ثابتة و تحت ضغط مقداره $10.00 \times 10^4 \text{ Pa}$:



تبلغ قيمة الضغط الجزئي لكل من الغازين N_2 و O_2 $4.85 \times 10^4 \text{ Pa}$. احسب الضغط الجزئي للغاز NO في حالة التوازن. (الباسكال Pa هو واحدة الضغط في النظام الدولي للوحدات SI ويساوي 1 نيوتن على المتر المربع).

$$P_{\text{الكلي}} = P_A + P_B + P_C$$

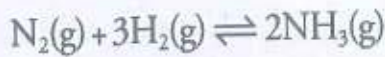
$$P_C = P_{\text{الكلي}} - (P_A + P_B)$$

الخطوة الثالثة : وضع واحدة الضغوط الجزئية في العبارة:

$$\frac{P_A \times P_A}{P_A \times P_A \times P_A} = \frac{1}{P_A} = P_A^{-1}$$

$$K_p = 9.1 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$$

11- تُعطى في هذا المثال قيمة الضغوط الجزئية لاثنتين من مكونات المزيج وقيمة ضغطه الكلي :
يتفاعل النتروجين مع الهيدروجين لتكوين الأمونيا وفق التفاعل التالي :



تبلغ قيمة الضغوط الكلي للمزيج الغازي في درجة حرارة ثابتة 2.000×10^7 Pa وتبلغ قيمة الضغوط الجزئية للنتروجين 1.490×10^7 Pa و للهيدروجين 0.400×10^7 Pa احسب قيمة الثابتة K_p لهذا التفاعل.

الخطوة الأولى : حساب الضغوط الجزئية للأمونيا من المعطيات السابقة ومن معرفتنا بأن :

$$P_{\text{مجموع}} = P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{NH}_3}$$

$$2.000 \times 10^7 = (1.490 \times 10^7) + (0.400 \times 10^7) + P_{\text{NH}_3}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 0.110 \times 10^7 \text{ Pa}$$

الخطوة الثانية : كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية :

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \times P_{\text{H}_2}^3}$$

الخطوة الثالثة : وضع قيم الضغوط الجزئية في حالة التوازن في هذه العبارة :

$$K_p = \frac{(0.110 \times 10^7)^2}{(1.490 \times 10^7) \times (0.400 \times 10^7)^3}$$

الخطوة الرابعة : وضع واحدة الضغوط الجزئية في العبارة :

$$\frac{P_A \times P_A}{P_A \times P_A \times P_A \times P_A} = \frac{1}{P_A^2} = P_A^{-2}$$

$$K_p = 1.27 \times 10^{-15} \text{ Pa}^{-2}$$

الحقيقة

مع أن الواحدة المعيارية للضغط هي الباسكال Pa ، فإن الكثير من الكيميائيين يستعملون في الصناعة واحدة الضغط الجوي (أو الجو atm) كواحدة للضغط لأن استعمالها يُسهّل إجراء الحسابات. حيث لا تكون الأعداد المستعملة أعداداً كبيرة: $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

اختبر معلوماتك

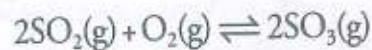
10- استخرج واحدات الثابتة K_p في التفاعلات التالية :

- a $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
- b $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
- c $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

بعض الأمثلة عن حساب قيمة الثابتة K_p

أمثلة محلولة

10- تُعطى في هذا المثال قيمة الضغوط الجزئية لكل غاز في المزيج في التفاعل :



تبلغ قيم الضغوط الجزئية لمكوناته القيم التالية تحت ضغط ثابت:
 $P_{\text{SO}_2} = 1.0 \times 10^6 \text{ pa}$ $P_{\text{O}_2} = 7.0 \times 10^6 \text{ pa}$
 $P_{\text{SO}_3} = 8.0 \times 10^6 \text{ Pa}$
 احسب قيمة ثابتة التوازن K_p

الخطوة الأولى : كتابة عبارة ثابتة التوازن بدلالة الضغوط الجزئية:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \times P_{\text{O}_2}}$$

الخطوة الثانية : وضع قيم الضغوط الجزئية في حالة التوازن في هذه العبارة :

$$K_p = \frac{(8.0 \times 10^6)^2}{(1.0 \times 10^6)^2 \times 7.0 \times 10^6} = 9.1 \times 10^{-6}$$

اختبر معلوماتك

13_ أ_ أكتب معادلة انحلال هيدرو

ب_ أكتب معادلة انحلال حمض

ج_ أكتب المعادلة الأيونية الدالة

التفاعل بين هيدروكسيد الصوديوم

مائي

التفاعل بين هيدروكسيد البوتاسيوم

محلول مائي

نظرية برونشتد لوري في

القواعد

يُعد التعريف السابق للحموض وال

بالتفاعلات التي تجري في الماء. وقد

الدانماركي ج. برونشتد (J.Bronsted)

(T.Lowry) سنة 1923، تعريفاً أكثر

يقوم هذا التعريف على انتقال البر

إلى القاعدة في التفاعل الحمضي

فحمض برونشتد - لوري هو مانح

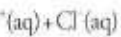
وقاعدة برونشتد - لوري هي مُتقبل

فعند تكوّن حمض الهيدروكلوريك

الغازي في الماء ويتفاعل معه مكوّن

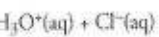
الهيدرونيوم H_3O^+ أو أيونات الكلوريد

يشارك الماء في التفاعل:



فحمض الهيدروكلوريك هو الحمض

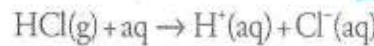
هو القاعدة التي تتقبل البروتون.



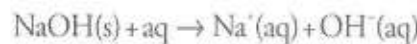
اسم الحمض	صيغته	الأيونات المتكونة في الماء
حمض الهيدروكلوريك	HCl	$H^+ + Cl^-$
حمض النيتريك	HNO_3	$H^+ + NO_3^-$
حمض الكبريتيك	H_2SO_4	$2H^+ + SO_4^{2-}$
حمض الإيتانويك	CH_3COOH	$CH_3COO^- + H^+$
حمض البنزويك	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^- + H^+$

الجدول 6-8 صيغ وأيونات بعض الحموض الشائعة .

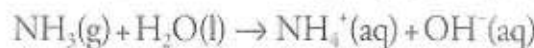
ويُعرف الحمض على نحو أفضل بأنه مادة تُحرّر أيونات الهيدروجين عند حلّها في الماء:



نرى في الجدول 7-8 صيغ بعض القواعد، ونرى أنّ منها بعض أكاسيد الفلزات وهيدروكسيدات. تنحل بعض القواعد في الماء معطية أيونات الهيدروكسيد في المحلول وتُسمى القاعدة التي تنحل في الماء ألقلي أو المادة القلوية:



وتتكون بعض هذه المواد من تفاعل قاعدة (أساس) مع الماء. فعند انحلال غاز الأمونيا في الماء تتفاعل بعض جزيئاته مع جزيئات الماء مكونة أيونات الهيدروكسيد



فجزيء الأمونيا اكتسب أيون الهيدروجين من الماء وتحوّل إلى الأيون NH_4^+ . لذلك نعرّف القاعدة على نحو أفضل بأنها مادة تتقبل أيونات الهيدروجين عند حلّها في الماء .

اسم القاعدة	صيغتها
أكسيد الكالسيوم	CaO
أكسيد النحاس (II)	CuO
هيدروكسيد الصوديوم	NaOH
هيدروكسيد الكالسيوم	$Ca(OH)_2$
الأمونيا	NH_3

الجدول 7-8 أسماء وصيغ بعض القواعد المألوفة.

الحقيقة

يمكن حساب الضغط الجزئي لغاز في كلّ غازات المزيج وضغطه الكلي. فكلاً خلق ضغطه الكلي بنسبة وجوده في المولي :

الكسر المولي لغاز = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{عدد المولات}}$

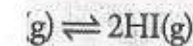
لنعتبر مزيجاً يحوي 0.8 مول من الغاز تبلغ قيمة الكسر المولي للغاز A فيه وحسب قيمة الضغط الجزئي للغازة والضغط الجزئي للغاز = الكسر المولي للمزيج

الحقيقة

بعد الأطباء أحياناً إلى خلل الضغط وتركيز الغازات المنحلة في الدم. لسوء المرضى المصابين بأمراض تنفسية.

اختبر معلوماتك

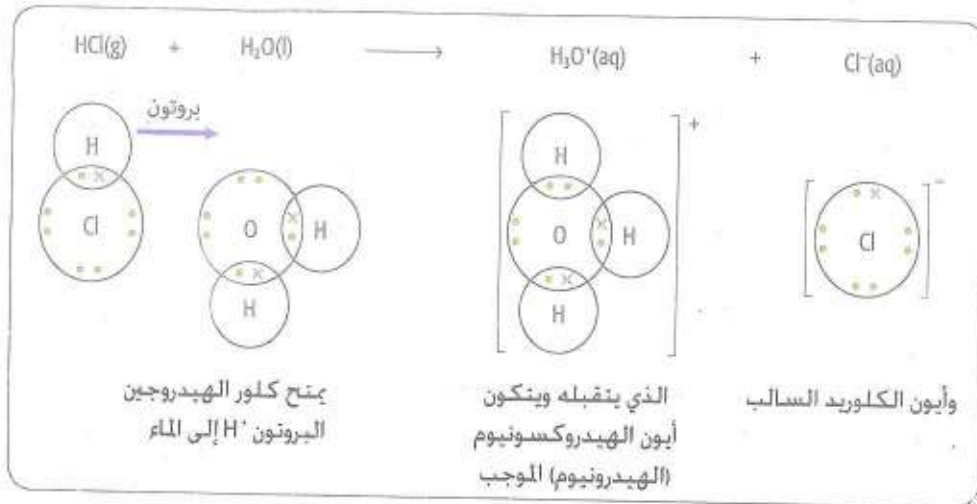
11_ يتفاعل الهيدروجين مع اليود، المعادلة:



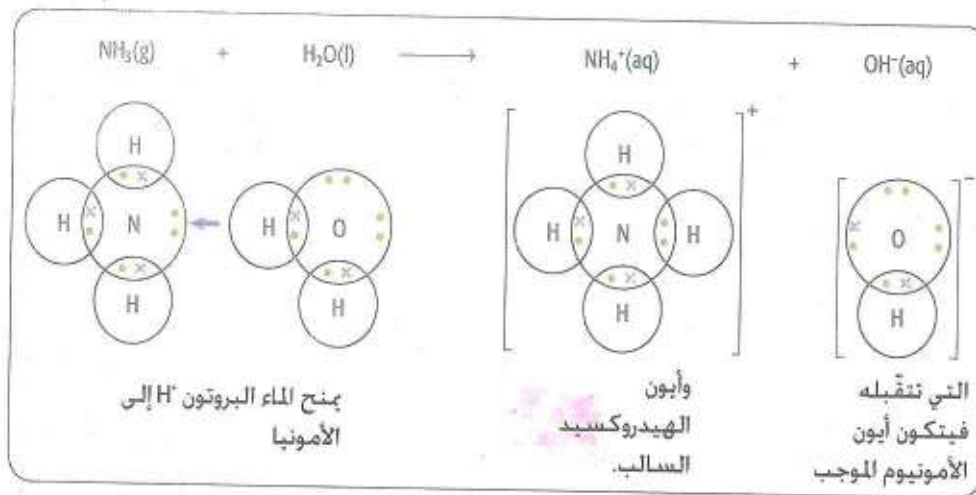
تعطى في الجدول التالي قيم الضغط مكوّنات المزيج الثلاثة. وكذلك قيمة التوازن لاثنتين من هذه المكوّنات . مع أثناء التجربة :

الهيروجين	في الحالة الأولية
7.27×10^6	
عند التوازن	
3.41×10^6	

آ- استنتج قيمة الضغط الجزئي لـ ب- احسب قيمة ثابتة التوازن K_p

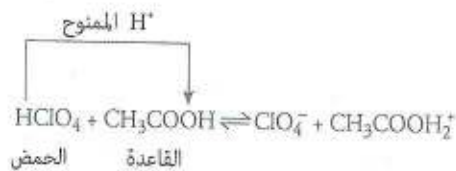


الشكل 12-8 الحمض هو مانح البروتون . وكلوريد الهيدروجين هو الحمض في هذا التفاعل. والقاعدة هي متقبل البروتون والماء هو القاعدة في هذا التفاعل. أما البروتون فهو الأيون H^+ .



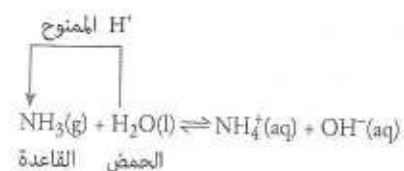
الشكل 13-8 الماء هو مانح البروتون (فهو الحمض) والأمونيا هي متقبل البروتون (فهو القاعدة)

HClO_4 مع حمض الإيتانويك CH_3COOH في مذيب خامل. حيث يحدث التوازن التالي :



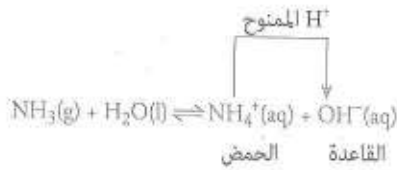
الحمض في هذا التفاعل هو HClO_4 لأنه يمنح البروتون . والقاعدة هي CH_3COOH لأنها تتقبل البروتون.

يمكن للماء أيضاً أن يتفاعل كحمض. فعند تفاعل الأمونيا مع الماء تتقبل بروتونا منه متحولة إلى الأيون NH_4^+ الشكل 13-8

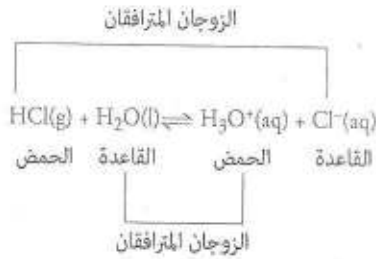


توصف المواد، مثل الماء، التي يمكن أن تسلك سلوك الحمض وسلوك القاعدة بأنها ثنائية السلوك.

لا تتضمن حموض وقواعد برونستد - لوري محاليل مائية دوماً. ونقدم مثلاً عن ذلك تفاعل حمض الكلوريك (VII)



نسمي المتفاعل والمنتج المرتبطين بانتقال بروتون من أحدهما إلى الآخر. الزوجين المترافقين. لنعتبر التفاعل التالي:



حيث نرى في التفاعل المباشر أن:

• Cl^- هو القاعدة المرافقة للحمض HCl .

• H_3O^+ هو الحمض المرافق للقاعدة H_2O .

• ونرى في التفاعل العكسي أن:

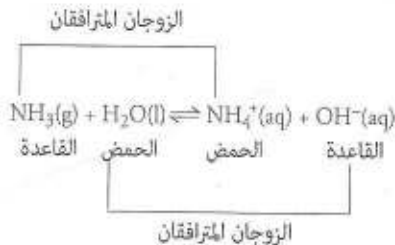
• HCl هو الحمض المرافق للقاعدة Cl^- .

• H_2O هو القاعدة المرافقة للحمض H_3O^+ .

وفي كل زوجين مترافقين هناك بروتون زائد في الحمض.

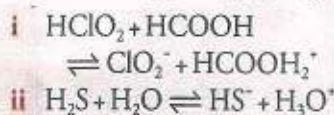
يبين التفاعل المتوازن التالي الأزواج المترافقة في التفاعل المتوازن بين

الأمونيا والماء لإعطاء أيونات الأمونيوم والهيدروكسيد:



اختبر معلوماتك

15 أ- بَيِّنْ أَيْتاً من التفاعلين هو الحمض وأَيْتاً هو القاعدة في الجانب الأيمن من التفاعلين المتوازنين التاليين :



ب- بَيِّنْ في الجانب الأيمن من التفاعل التالي الحمض المترافق مع القاعدة في الجانب الأيسر منه :



الحقيقة

يمكن حتى للحموض الأكلة، مثل حمض النتريك، أن تسلك سلوك القاعدة، فعند تفاعل حمض الكبريتيك مع حمض النتريك في مذيب خامل ينشأ التوازن التالي :

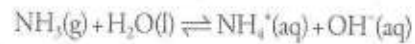


حيث يتقبل حمض النتريك البروتون ويكون القاعدة.

عند تفاعل حمض أو قاعدة مع الماء يتكون مزيج متوازن وتتوجه وضعية التوازن بكاملها غالباً نحو جهة تكوّن المنتجات، في حالة الحموض القوية مثل حمض الهيدروكلوريك، في حين تتوجه هذه الوضعية نحو جهة المتفاعلات في حالة قواعد ضعيفة مثل الأمونيا. كما يبدو في المعادلتين التاليتين:



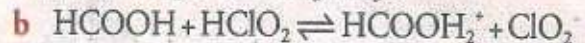
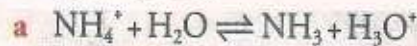
حيث يُدَلَّ بسهم متقدم على تمام التفاعل



وبسهم مزدوج على عدم تمامه.

اختبر معلوماتك

14- بَيِّنْ أَيْتاً من التفاعلات هو الحمض وأَيْتاً هو القاعدة في التفاعلين التاليين :



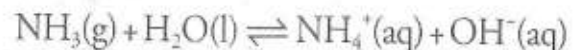
الحموض والقواعد المترافقة

تساوى في حالة التوازن سرعتنا التفاعلين المباشر (المتقدم)

والعكسي (الراجع). وإذا نظرنا إلى التفاعل العكسي وفق نظرية

برونشتد - لوري للحموض والقواعد في التفاعل

التالي :



رأينا أن الأيون NH_4^+ يمنح البروتون إلى الأيون OH^- أي أن الأيون NH_4^+ يسلك سلوك الحمض والأيون OH^- يسلك سلوك القاعدة.

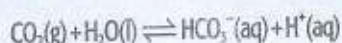
وتكون قيمة الأس الهيدروجيني (ال pH) في المحلول مساوية 2.9، وهي قيمة أعلى بكثير من مثيلتها في محلول حمض الهيدروكلوريك مع تساوي تركيزي الحمضين لأن تركيز الأيون H_3O^+ في محلول حمض الإيتانويك أقل مما هو عليه في محلول حمض الهيدروكلوريك.

توصف الحموض التي تنفك جزئياً في محاليلها بأنها **حموض ضعيفة**.

ومن الحموض الضعيفة: معظم الحموض العضوية وحمض الهيدروسيلانيك (HCN) وحمض سلفيد الهيدروجين (H_2S) وحمض الكربونيك (H_2CO_3).

الحقيقة

يجري الحديث أحياناً عن حمض الكربونيك الضعيف، إلا أننا لا نرى هذا الحمض أبداً في قارورة أو في زجاجة فهو في الحقيقة مزيج متوازن من ثنائي أكسيد الكربون المنحل في الماء وفق التفاعل المتوازن التالي:



ويكون مقدار CO_2 الذي يكوّن حمض الكربونيك H_2CO_3 غير المتفكك ضئيلاً جداً لأن هذا الحمض سريع التآين.

القواعد القوية

يتأين هيدروكسيد الصوديوم عند حله في الماء لتكوين محلول تركيزه 0.1 moldm^{-3} ويكون تأينه تاماً، لأنه يتفكك بتمامه ويتفاعل تفككه بقوة نحو اليمين:



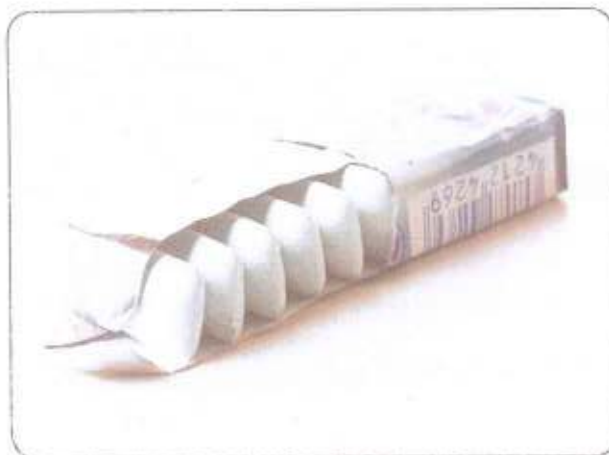
والمحلول الناشئ شديد القلوية بسبب التركيز المرتفع لأيونات الهيدروكسيد فيه. حيث تبلغ قيمة أسه الهيدروجيني $pH = 13$.

توصف القواعد التي تتفكك بأكملها في محاليلها بأنها **قواعد قوية**.

من القواعد القوية: هيدروكسيدات فلزات المجموعة الأولى في الجدول الدوري.

القواعد الضعيفة

يتأين غاز الأمونيا عند حله في الماء لتكوين محلول تركيزه 0.1 moldm^{-3} ويكون تأينه جزئياً، ويبقى في المحلول عدد من جزيئات الأمونيا أكثر مما فيه من أيونات الأمونيوم وأيونات الهيدروكسيد:



الشكل 8-14 في العديد من الأطعمة مقادير كبيرة من السكر الذي خوله الجراثيم في الفم إلى حمض يتفاعل مع مينا الأسنان. ويكون أخذ العلكة الخالية من السكر المزيد من اللعاب في الفم، واللعاب مادة ضعيفة القلوية تعادل الحمض المتكوّن.

الحموض والقواعد القوية والضعيفة الحموض القوية

يتأين كلوريد الهيدروجين الغازي عند حله في الماء لتكوين محلول تركيزه 0.1 moldm^{-3} ويكون تأينه تاماً. فالحمض **يتفكك بتمامه** بحيث ينحاز توازن تفككه بقوة نحو اليمين.



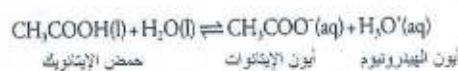
يوصف هذا التفاعل بأنه تفاعل لا عكوس وتبلغ قيمة الأس الهيدروجيني (ال pH) في محلوله الواحد. تتوقف هذه القيمة على تركيز أيونات الهيدروكسونيوم (الهيدرونيوم H_3O^+) فكلما ازداد هذا التركيز انخفضت قيمة (ال pH) ودلت قيمها المنخفضة على تركيز عالٍ بالأيونات H_3O^+ في المحلول.

توصف الحموض التي تنفكك بأكملها في المحلول بأنها **حموض قوية**.

من الحموض القوية: حمض الهيدروكلوريك وحمض الكبريتيك وحمض النتريك.

الحموض الضعيفة

يتأين حمض الإيتانويك عند حله في الماء لتكوين محلول تركيزه 0.1 moldm^{-3} ويكون تأينه جزئياً لبقاء جزيئات من الحمض في المحلول أكثر مما فيه من أيونات الإيتانوات وأيونات الهيدروكسونيوم H_3O^+ . فالحمض قد تفكك على نحو جزئي بحيث تنحاز وضعيته توازنه بقوة نحو اليسار:



أيون الهيدرونيوم أيون الإيتانوات حمض الإيتانويك

اختبر معلوماتك

16 - حمض النتريك حمض قوي. وحمض الكلوريك $\text{HClO}(\text{II})$ حمض ضعيف.

أ- بين الفرق بين الحمض القوي والحمض الضعيف.

ب- اكتب معادلة تبين تأين كل واحد من هذين الحمضين في الماء.

ج- قارن نسبياً بين قيمتي ال pH في محلولين من هذين الحمضين بتركيز 0.1 moldm^{-3}

د- الهيدرازين N_2H_4 قاعدة ضعيفة:

اكتب معادلة كيميائية تبين تفاعل التوازن بين الهيدرازين والماء.

قارن التراكيز النسبية في هذا التفاعل المتوازن لجزيئات

N_2H_4 وأيونات المنتجات (أيها أعلى تركيزاً وأيها أدنى).

17 - أ- تتوقف قيمة ال pH في محلول على تركيز الأيون H_3O^+ . بين

أيّاً من محاليل حمض الإيتانويك. المبينة في

الجدول 8-8. هو الأعلى تركيزاً بهذه الأيونات.

ب- ماهو الحمض أو القاعدة الأعلى تركيزاً بالأيونات OH^- من الحموض والقواعد المبينة في الجدول 8-8.

ج- بين سبب انخفاض الموصلية الكهربائية في محلول من حمض الإيتانويك تركيزه 0.1 moldm^{-3} عن موصلية محلول من حمض الهيدروكلوريك بالتركيز ذاته.

د- يتفاعل كلٌّ من حمض الهيدروكلوريك وحمض الإيتانويك مع فلز المغنيزيوم. وتكون سرعة تفاعل محلول من الحمض الأول تركيزه 0.1 moldm^{-3} أعلى من سرعة تفاعل محلول من الحمض الثاني بالتركيز ذاته. اشرح سبب ذلك.

تنحاز وضعية التوازن بقوة نحو اليسار وتكون قيمة ال pH في المحلول مساوية 11.1. وهي قيمة أخفض بكثير مما هي عليه في محلول من هيدروكسيد الصوديوم بالتركيز ذاته. لأن تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول يكون أقل.

توصف القواعد التي تنفك جزئياً في محلولها بأنها قواعد ضعيفة.

من القواعد الضعيفة: الأمونيا (انظر الصفحة 390) والأمينات وبعض هيدروكسيدات الفلزات الانتقالية. تبدو في جدول 8-8 مقارنة بين قيم ال pH لبعض الحموض والقواعد القوية والضعيفة.

الحمض أو القاعدة	قيمة ال pH في محلول تركيزه 0.1 moldm^{-3}	قيمة ال pH في محلول تركيزه 0.1 moldm^{-3}	قيمة ال pH في محلول تركيزه 0.1 moldm^{-3}
حمض الهيدروكلوريك (حمض قوي)	0	1	2
حمض الإيتانويك (حمض ضعيف)	2.4	2.9	3.4
هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية)	14	13	12
الأمونيا (قاعدة ضعيفة)	11.6	11.1	10.6

الجدول 8-8 قيم ال pH في بعض الحموض والقواعد القوية والضعيفة الشائعة.

خلاصة الفصل

- التفاعل العكوس هو تفاعل يمكن لمنتجاته أن تعيد تكوين متفاعلاته.
- التوازن الكيميائي توازن حركي (ديناميكي) لأن تفاعليه المباشر (المتقدم) و العكسي (الراجع) . يحدثان في الوقت ذاته.
- يتم الوصول إلى حالة التوازن الكيميائي عند تساوي سرعتي التفاعلين المباشر والعكسي.
- ينص مبدأ لوشاتولييه على انزياح وضعيّة التوازن الكيميائي عند تغيّر شروطه. نحو الجهة التي تعاكس التغيّر الحاصل.
- تعطى العلاقة بين تراكيز المتفاعلات والمنتجات، في التفاعل المتوازن، بعبارة ثابتة التوازن K_c .
- تحدد قيمتنا ثابتتي التوازن: بدلالة التراكيز (K_c) وبدلالة الضغوط الجزئية (K_p) من معطيات المسألة .
- تحسب مقادير المتفاعلات والمنتجات، في حالة التوازن من عبارة ثابتته K_c أو K_p وقيمتها . ومن معطيات المسألة .
- تؤثر تغيّرات درجة الحرارة والضغط وتراكيز المتفاعلات والمنتجات على وضعيّة التوازن.
- يؤثر تغيّر درجة الحرارة على قيمة ثابتة التوازن. ولا يؤثر عليها تغيّر الضغط أو التراكيز أو وجود حفّاز.
- تم اختيار الشروط المستعملة في طريقة هابر وفي طريقة التماس على نحو يحقق أفضل مردود لهما.
- تُعرّف نظرية برونشستد - لوري الحمض بأنه مادة تسمح البروتون . وتُعرف القاعدة بأنها مادة تقبل البروتون .
- تتأين الحموض والقواعد القوية تأيئاً تاماً في محاليلها المائية. في حين يكون تأين الحموض والقواعد الضعيفة جزئياً في محاليلها المائية.
- تميز الحموض والقواعد القوية والضعيفة بقيم الأس الهيدروجيني (pH) في محاليلها المائية .

اسئلة نهاية الفصل

1. يُجرى التفاعل التالي في وعاء مغلق. بوجود حفّاز من أكسيد الفاناديوم V_2O_5 ، حتى الوصول إلى حالة التوازن التحريكي. ويكون تفاعله المباشر ناشراً للحرارة.



- أ- بيّن معنى عبارة التوازن التحريكي .
- ب- بيّن كيفية تأثر وضعيّة التوازن في الحالات التالية :
 - i. عند إزاحة بعض من SO_3 في الوعاء.
 - ii. عند خفض قيمة الضغط في الوعاء .
 - iii. عند إضافة المزيد من أكسيد الفاناديوم.
 - iv. عند ارتفاع درجة الحرارة في الوعاء .

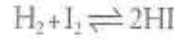
ج- اذكر نص مبدأ لوشاتولييه.

د- بيّن. بدلالة مبدأ لوشاتولييه. كيفية تغيّر وضعيّة توازن التفاعل التالي عند ازدياد الضغط :



2. يجرى التفاعل التالي في أنبوب مغلق بإحكام وفي درجة حرارة ثابتة :

$$\Delta H_r = -9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

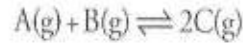


تبيّن معطيات الجدول التالي قيمّ الضغوط الجزئية لمكوّنات المزيج الغازي في حالة التوازن :

الغاز	الضغط الجزئي Pa
H_2	2.330×10^6
I_2	2.925×10^6
HI	10.200×10^6

- بيّن معنى عبارة الضغط الجزئي .
- احسب قيمة الضغط الكلي للمزيج.
- اكتب عبارة ثابتة توازن التفاعل بدلالة الضغوط الجزئية.
- احسب قيمة الثابتة K_p وبيّن واحداتها.
- هـ- بيّن بدلالة مبدأ لوشاتولييه كيفية تغيّر وضعية التوازن في الحالتين التاليتين:
 - عند ارتفاع درجة الحرارة .
 - عند إزاحة بعض اليود من المزيج المتفاعل .

3. ينحقق التوازن بين المكوّنات الثلاثة A و B و C وفق المعادلة التالية :



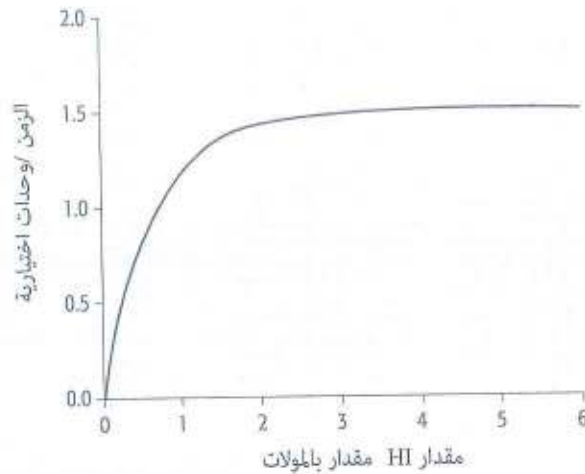
يحوي المزيج الغازي قبل بدء التفاعل 0.1 مول من A و 0.2 مول من B، ويتفاعل هذان المكوّنان معاً لإنتاج مزيج متوازن حجمه 2.00 dm^3 وفيه 0.04 مول من المكوّن C .

- احسب عدد مولات كلّ من A و B في حالة التوازن.
- احسب تراكيز المكوّنات الثلاثة A و B و C في حالة التوازن .
- د- اكتب عبارة ثابتة توازن التفاعل بدلالة التراكيز (K_c).
- احسب قيمة الثابتة K_c وبيّن واحداتها .

4. يتفاعل 1.00 مول من كل من الهيدروجين واليود الغازيين في وعاء مغلق حجمه 1.00dm³ وفق المعادلة التالية :



آ- يبين المخطط التالي كيفية تغير عدد مولات يوديد الهيدروجين بدلالة الزمن .



ارسم مخططاً مماثلاً يبين كيفية تغير عدد مولات الهيدروجين بدلالة الزمن.

ب- احسب عدد مولات اليود في حالة التوازن.

ج- أ اكتب عبارة ثابتة توازن التفاعل بدلالة التراكيز K_c .

ii احسب قيمة الثابتة K_c وبين وحداتها .

5. أ اكتب ثلاث صفات تميز التوازن الكيميائي .

ب. يتفكك مول واحد من N_2O_4 تفككاً جزئياً معطياً NO_2 ويقوم بين هذين المكونين تفاعل متوازن. في شروط معيارية. وفق المعادلة التالية:

$$\Delta H_r = +58 \text{ kJ mol}^{-1}$$



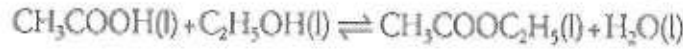
تبلغ النسبة المتفككة من N_2O_4 في حالة التوازن 20%.

أ. اكتب عبارة ثابتة توازن هذا التفاعل K_c .

ii احسب قيمة هذه الثابتة إن كان حجم المزيج الغازي المتفاعل 1dm³.

ج. بين تأثير زيادة كل من الضغط ودرجة الحرارة في قيمة الثابتة K_c .

6. تعود فقرات هذا السؤال إلى التفاعل المتوازن التالي



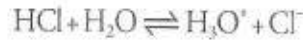
يُمزج 9.20g من الإيثانول و 12.00g من حمض الإيثانويك في مذيب خامل، ويكون الحجم الكلي للمزيج مساوياً 250cm³. يترك المزيج بضعة أيام حتى يصل إلى حالة التوازن. وتبلغ فيها نسبة المذيب من متفاعلات إلى منتجات 70%.

- احسب تركيز كل متفاعل قبل بدء التفاعل.
- احسب تركيز كل متفاعل في حالة التوازن.
- احسب تركيز كل منتج في حالة التوازن.
- اكتب عبارة ثابتة التوازن K_c لهذا التفاعل.
- احسب قيمة هذه الثابتة.
- بين سبب عدم وجود واحدات لها.
- بين تأثير إضافة 100 cm³ من الماء إلى المزيج المتوازن على:

القيمة العددية للثابتة K_c .

مردود إيثانوات الإيثيل، علّل إجابتك.

7. أ- يتأين كلوريد الهيدروجين والأمونيا في الماء وفق المعادلتين :



- ما اسم الأيون H_3O^+ .
- بين الحمض والقاعدة في الطرف الأيسر من كل معادلة.
- بين، بالعودة إلى المعادلتين السابقتين، لماذا يوصف الماء بأنه مادة ثنائية السلوك.
- ب- يتفاعل كلوريد الهيدروجين، عند حله في مذيب عضوي، مع يوديد الهيدروجين وفق التفاعل .



- بين الحمض والقاعدة من بين المتفاعلين وفق نظرية برونستد- لوري في الحموض والقواعد.
- بين من بين المنتجين، الحمض المرافق والقاعدة المرافقة للمركبين اللذين حدّدتهما في الفقرة السابقة من السؤال.

ج- يُعدّ حمض الهيدروكلوريك حمضاً قوياً وحمض الإيثانويك حمضاً ضعيفاً.

أ- بين الفرق بين الحمض القوي والحمض الضعيف.

أ- ماذا نتوقع أن تكون قيمة الـ pH في محلول من حمض الإيثانويك في الماء تركيزه 0.1mol dm⁻³.

أ- اكتب معادلة كيميائية تبين التفاعل الذي يُمح فيه حمض الإيثانويك بروتونا إلى الماء.

8. تعود فقرات هذا السؤال إلى التفاعل المتوازن :



يُزج 120.0 مول من غاز الهيدروجين و 40.0 مول من غاز النيتروجين، ويضغط المزيج الغازي، ويمرر تحت ضغط ثابت فوق حفّاز من الحديد في الدرجة 450°C، وينترك حتى يصل إلى حالة التوازن. ويكون حجمه الكلي مساوياً 1.0 dm³. تبلغ نسبة ماخُول من المتفاعلين إلى الأمونيا 20%.

أ- احسب عدد مولات النيتروجين والهيدروجين المتبقية في حالة التوازن.

ب- احسب عدد مولات الأمونيا المتكوّنة.

ج- اكتب عبارة ثابتة التوازن K_c .

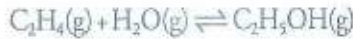
د- احسب قيمة هذه الثابتة وحدد واحداتها.

هـ- كيف تتغيّر القيمة العددية لهذه الثابتة عند :

ارتفاع الضغط.

ارتفاع درجة الحرارة.

9. يُصطنع الإيثانول بمفاعلة الإيثين C_2H_4 مع بخار الماء وفق التفاعل المتوازن التالي :



أ- اكتب عبارة ثابتة توازن هذا التفاعل بدلالة الضغوط الجزئية K_p .

ب- ماهي واحدات هذه الثابتة.

ج- يتحقق التوازن السابق في الدرجة 290°C وتحت ضغط $7.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ حيث تكون قيمة الضغط الجزئي للإيثين في

هذه الشروط مساوية $1.50 \times 10^6 \text{ Pa}$ ولبخار الماء $4.20 \times 10^6 \text{ Pa}$.

أ. احسب قيمة الضغط الجزئي للإيثانول.

ا. احسب قيمة الثابتة K_p في هذه الشروط.

د- يُجرى تفاعل اصطناع الإيثانول في جملّة مغلقة، يّين معنى عبارة الجملّة المغلقة.

هـ- يّين، بدلالة مبدأ لوشاتولييه، كيفيّة تغيّر وضعية توازن التفاعل المذكور عند ارتفاع قيمة الضغط.

و- تُبيّن معطيات الجدول التالي تأثير درجة الحرارة على قيمة النسبة المئوية من الإيثين المتحوّلة إلى إيثانول تحت ضغط ثابت.

استنتج من هذه المعطيات إشارة تغيّر أنثالية التفاعل المذكور.

درجة الحرارة / °C	النسبة المئوية المتحوّلة من الإيثين (%)
260	40
290	38
320	36

9 سرعات التفاعل

الحصيلة التعليمية:

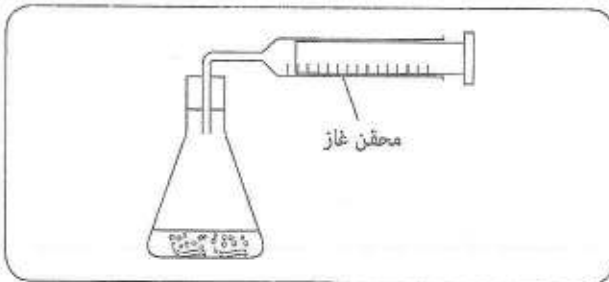
- أن تشرح أن وجود الحفاز يجعل التفاعل يجري بألية مختلفة ذات طاقة تنشيط أدنى.
- أن تفسر هذا التأثير الحفزي بدلالة توزيع بولتزمان.
- أن يقدم وصفاً للأثرات بأنها حفازات بيولوجية مكونة من بروتينات تتمتع بفعالية نوعية.

- يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:
- شرح الحدود التالية واستعمالها: سرعة التفاعل، طاقة التنشيط، الحفز.
- أن تشرح بدلالة الاصطدام، كمياً، تأثير تغيرات التركيز في سرعة التفاعل.
- أن تفهم المقصود بطاقة التنشيط بما في ذلك الرجوع إلى توزيع بولتزمان.
- أن تشرح كيفياً، بدلالة كل من توزيع بولتزمان وتردد الاصطدام، تأثير تغير درجة الحرارة في سرعة التفاعل.

تعرف سرعة التفاعل على النحو:

$$\text{السرعة} = \frac{\text{تغير مقدار المتفاعلات أو المنتجات}}{\text{الزمن}}$$

لا نقدم المعادلة الكيميائية الموزنة أية معلومات بشأن سرعة التفاعل ولا بد من العودة إلى التجربة لقياس السرعة التي تستهلك بها المتفاعلات أو التي تتكون بها المنتجات، وكمثال، إذا كان التفاعل يحرر غازاً يمكننا بقياس حجم الغاز المتحرر في فترات زمنية معينة تعيين سرعة التفاعل (الشكل 9.2).



الشكل 9-2: يمكن بقياس الغاز المنطلق في زمن معين حساب سرعة التفاعل مقدرة بالسـم³ من الغاز في الثانية.

نظرية التصادم

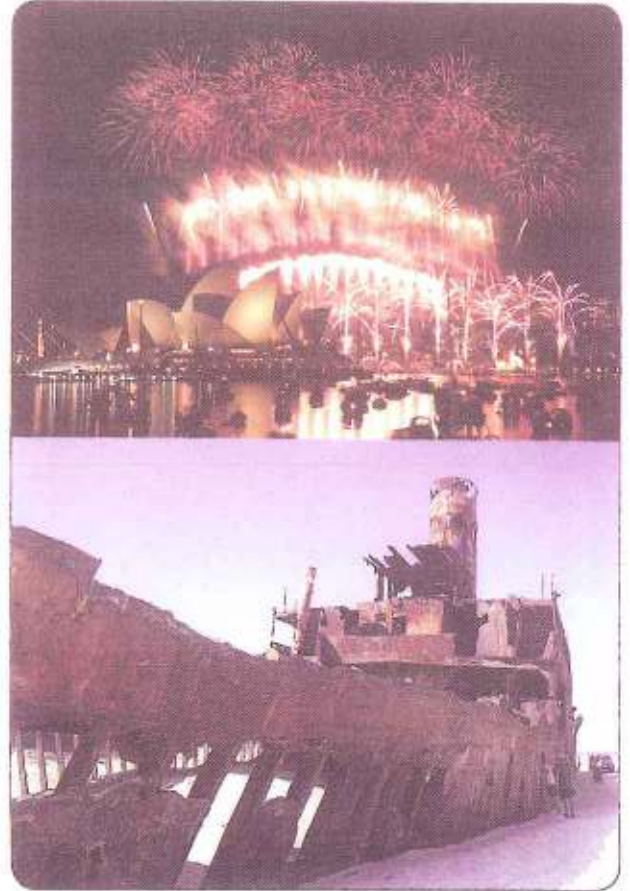
تمكن **نظرية التصادم** من شرح تأثير كل من التركيز ودرجة الحرارة ومساحة السطح والحفازات في سرعة التفاعل. وتنص النظرية على أنه يشترط حدوث التفاعل بين الجسيمات، سواء كانت ذرات أم أيونات أم جزيئات، أن تخضع للاصطدام فيما بينها بتوضع صحيح وبالطاقة الكافية.

فقد يحدث عندما تتصادم جسيمات المواد المتفاعلة، أن تفقر متباعدة دون أي تغير. ويسمى هذا اصطداماً **غير ناجح**.

1-9 مقدمة في حركية

التفاعل

تعني حركية التفاعلات بدراسة سرعات التفاعلات الكيميائية. تلقي المعطيات التي تحصل من تجارب السرعة، الضوء على كيفية حدوث التفاعلات الكيميائية، وبالتالي تمكن من التكهّن بألية التفاعلات.



الشكل 1-9 بعض التفاعلات الكيميائية سريعة جداً (لها سرعة تفاعل عالية) وبعضها الآخر بطيء.

وبموجب نظرية التصادم يزداد التفاعل بسرعة إذا:
- ازداد تردد الاصطدام

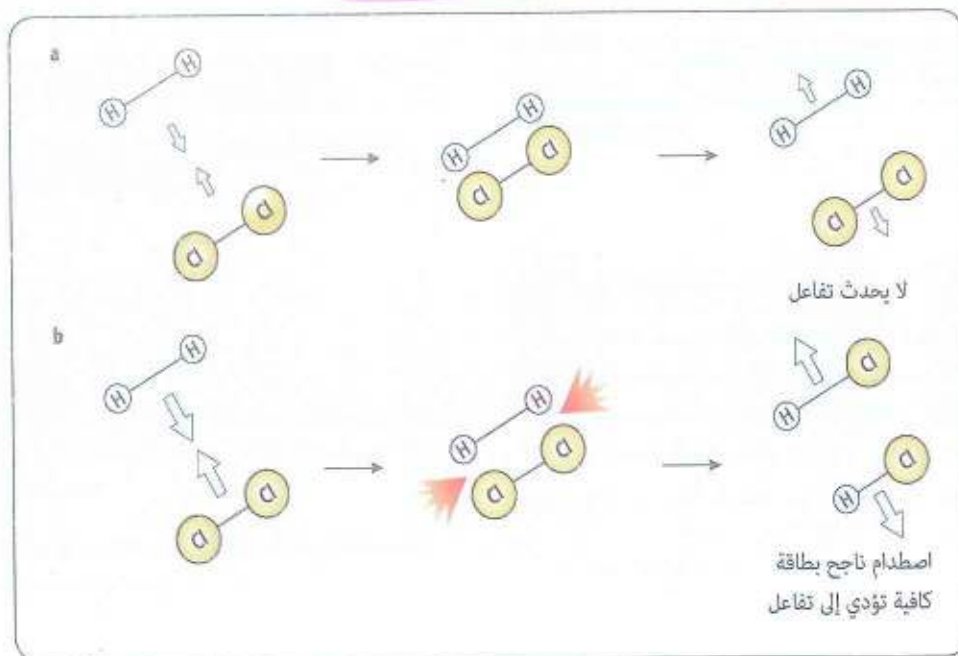
- ازدادت نسبة الجسيمات التي تزيد طاقتها على طاقة التنشيط.

يحدث هذا النوع من التصادم الفاشل إذا كانت الجسيمات المتصادمة لا تملك من الطاقة ما يكفي للتفاعل. وبالعكس يمكن للجسيمات المتفاعلة أن تتغير معطية منتجات إذا كانت تمتلك طاقة كافية عند التصادم. ويسمى هذا اصطداماً ناجحاً (أو فعالاً) (الشكل 3.9).

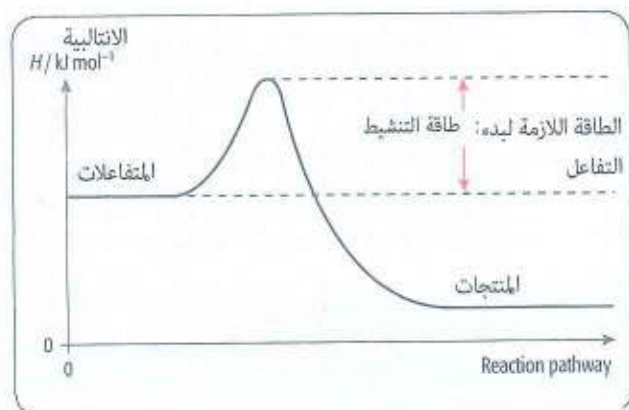
يسمى المقدار الأصغري من الطاقة الذي ينبغي أن تمتلكه الجسيمات المتصادمة للقيام باصطدام ناجح: **طاقة تنشيط** التفاعل المعني.

أما **الحفاز** فهو مادة تنسب في ازدياد سرعة التفاعل بدون أن تتغير كيميائياً بحد ذاتها في نهاية التفاعل. ينجز الحفاز ذلك بأن يجعل بإمكان الجسيمات التفاعل بآلية بديلة تنصف بأنها تمتلك طاقة تنشيط أدنى (الشكل 6.9). يمكن الاطلاع على المزيد بشأن الحفازات في الصفحة 157.

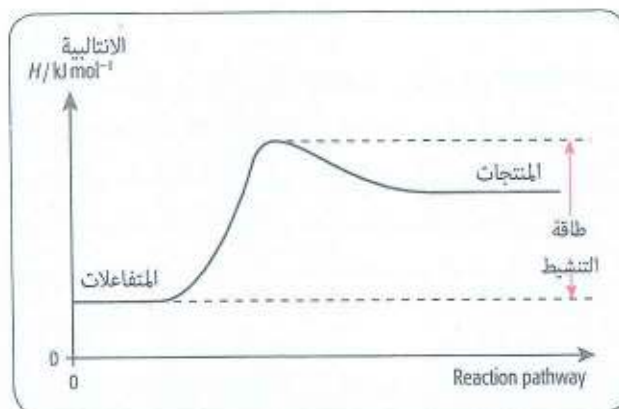
ويمكن إظهار طاقة التنشيط لكل من التفاعلين الناشئ للحرارة والمماس لها على المخططات الممثلة للانثالبية (الشكل 4.9 و 5.9).



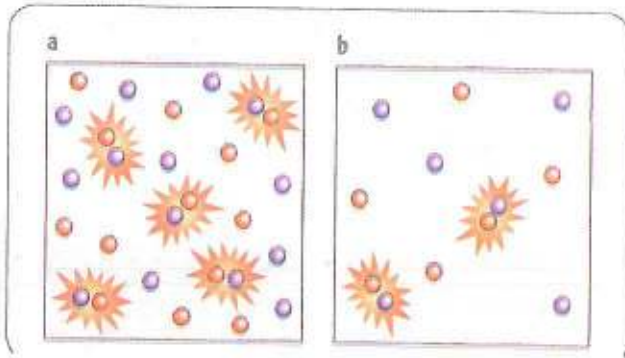
الشكل 3.9 a اصطدام غير ناجح b واصطدام ناجح (فعال)



الشكل 5.9 طاقة التنشيط في تفاعل ماص للحرارة.



الشكل 4.9 طاقة التنشيط في تفاعل ناشر للحرارة.



الشكل 7.9 الجسيمات في الصندوق a أكثر تفارياً منها في الصندوق b. لمة عدد أكبر من الجسيمات في الحجم نفسه بنجم عنه زيادة في احتمال التصادم وتردده بين الجسيمات المتفاعلة. لذا فإن سرعة التفاعل أكبر في الصندوق a منها في الصندوق b.

يشبه الضغط، في تأثيره في التفاعل المتضمن غازات، التركيز في المحاليل. إذ تزداد جزيئات الغاز في حجم معين مع زيادة الضغط. مما يؤدي إلى مزيد من التصادمات في واحدة الزمن وبالتالي إلى سرعة تفاعل أعلى.

اختبر معلوماتك

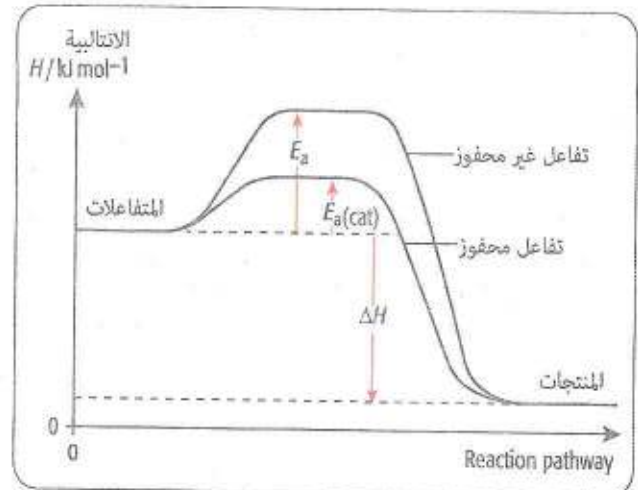
- يتفاعل حمض كلور الماء الممدد مع قطع من الرخام (كربونات الكالسيوم) محمراً غاز ثنائي أكسيد الكربون. بين أياً من محاليل الحمض التالية لها سرعة التفاعل الابتدائية الأعلى: 50 سم³ من محلول حمض 0.5 مول دم⁻³ أم 10 سم³ من محلول حمض 1.0 مول دم⁻³ أم 25 سم³ من محلول حمض 0.5 مول دم⁻³.
- اشرح إجابتك a

3.9 تأثير درجة الحرارة في سرعة

التفاعل

علينا كي نفهم بعمق سرعات التفاعل أن ندقق في الطاقة التي تمتلكها الجسيمات المتفاعلة. لانتساوى الجسيمات في عينة ما من أية مادة في مقدار الطاقة التي تمتلكها. قليل منها يمتلك مقدراً ضئيلاً نسبياً من الطاقة وقليل آخر منها يمتلك مقدراً كبيراً نسبياً من الطاقة. ويملك القسم الأعظم من الجسيمات مقدراً من الطاقة بين.

يمثل الشكل 8.9 توزيع الطاقة في درجة حرارة معينة. ويسمى هذا توزيع بولتزمان.



الشكل 8.9 تأثير الحفز في طاقة التنشيط في تفاعل ناشئ للحرارة.

اختبر معلوماتك

- 1- ارسـم جهازاً مختلفاً يمكن استخدامه لمراقبة التفاعل المبين في الشكل 2.9.
- 2- ماذا نعني بـ:
 - طاقة تنشيط التفاعل؟
 - الحفز؟
- 3- هل يقوم عمل الحفز على زيادة تردد الاصطدامات: أم على زيادة نسبة الجسيمات ذات الطاقة التي تزيد على طاقة التنشيط: أم على انقاص طاقة التنشيط.
- 4- اشرح مستعيناً بنظرية التصادم كيف تزداد سرعة التفاعل بزيادة مساحة سطح متفاعل صلب.

2.9 تأثير التركيز في سرعة

التفاعل

نقيس عادة في الكيمياء تركيز المحاليل بعدد المولات في الديسمتر المكعب. مول دم⁻³. وكلما كان المحلول أكثر تركيزاً كان عدد جسيمات المذاب المنحلة في حجم معين من المذيب أكبر.

تتصف التفاعلات في المحاليل بأن المتفاعلات الأكبر تركيزاً تمتلك سرعة تفاعل أكبر. وماذا لك إلا لأن الحركة العشوائية للجسيمات المتفاعلة في المحلول تؤدي إلى مزيد من التصادمات فيما بينها. كما هو موضح في الشكل 7.9.

يتضاعف هذا الجزء تقريباً بزيادة 10 م° في درجة الحرارة وكذلك
تضاعف سرعة كثير من التفاعلات.

إذن تزيد درجة الحرارة في سرعة التفاعل لأن:

- ازدياد الطاقة يدعو إلى ازدياد سرعة الجسيمات في حركتها مما يزيد في تكرار التصادمات.
- والعامل الأهم ازدياد نسبة التصادمات الناجحة (التي تؤدي إلى تفاعل) بسبب ازدياد نسبة الجسيمات ذات الطاقة الأعلى من طاقة التنشيط.

اختبر معلوماتك

3 a- ماهو توزيع بولتزمان؟

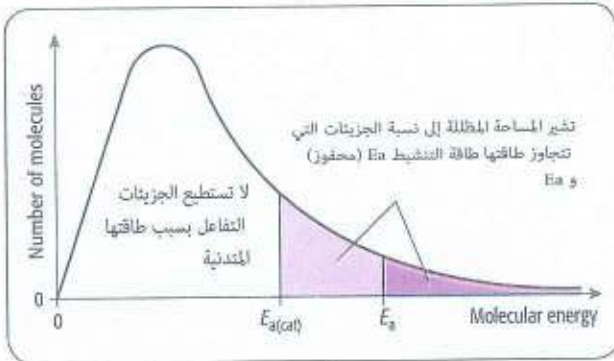
b- لماذا يؤدي زيادة 10 م° في درجة الحرارة إلى ازدياد السرعة ضعفين تقريباً.

الحقيقة

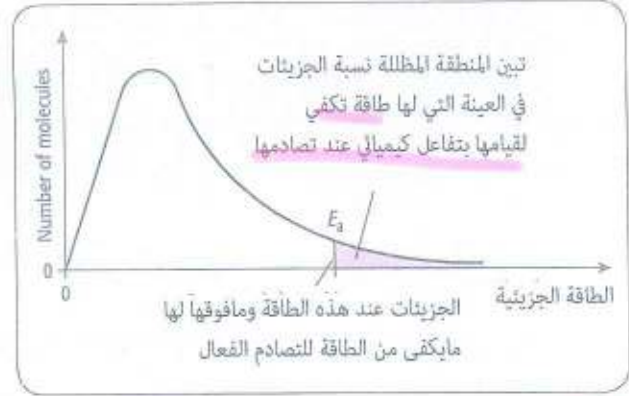
لم تلاق أفكار لودفيغ بولتزمان القبول لدى الكثيرين من أقرانه إبان حياته. وقد أدى به الانتقاد اللاذع المتكرر لأعماله إلى الاحساس بالإحباط والاكتئاب ففردت صحته وانتهى به المطاف إلى الانتحار. شيقاً، ثم ما لبثت نظرياته أن لاقت القبول في الأوساط العلمية بعد وفاته.

4.9 الحفز

يبين الشكل 6.9 كيفية عمل الحفز بتوفير آلية بديلة (سبيل بديل) ذات طاقة تنشيط أدنى. يمكننا اظهار ذلك على توزيع بولتزمان (الشكل 10.9).



الشكل 10.9 توزيع بولتزمان للطاقة الجزيئية مبيناً عليه طاقة التنشيط باستخدام الحفز وبدونه.

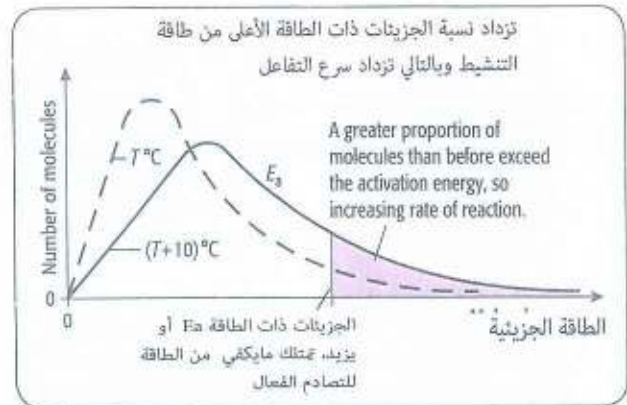


الشكل 8.9 توزيع بولتزمان للطاقات الجزيئية. تظهر عليه طاقة التنشيط.

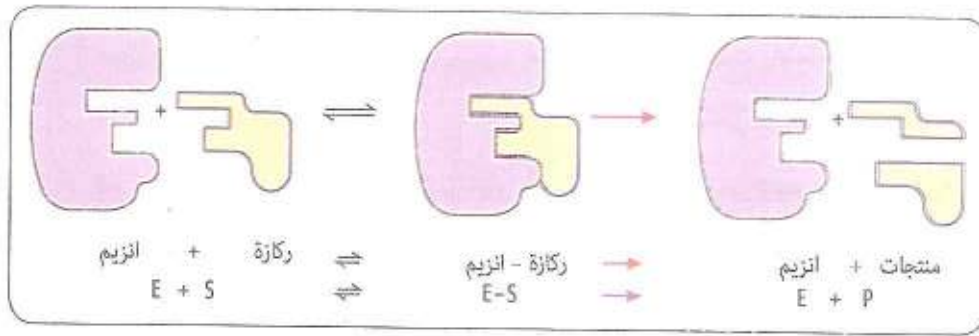
أشير بوضوح في الشكل 8.9 الى طاقة التنشيط.

وللتذكير فإن طاقة التنشيط هي الطاقة الاصغرية اللازمة للجسيمات كي تتفاعل. فعندما تزيد درجة حرارة المزيج المتفاعل يزداد وسطي الطاقة الحركية للجسيمات. وتزداد السرعة التي تنحرك بها الجسيمات في المحلول وفي الغاز وبالتالي يزداد تصادمها تكراراً. إلا أن التجربة تشير إلى أن تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل لا يمكن تفسيره بالكامل بمجرد زيادة تكرار التصادمات. بل إن العامل الأهم هو أن نسبة التصادمات الناجحة يزداد كثيراً بزيادة درجة الحرارة. بتغير توزيع الطاقة الجزيئية مع زيادة درجة الحرارة كما هو مبين في الشكل (9.9)، حيث يتمدد المنحنى وتنزاح قمته إلى اليمين.

تمثل المساحة تحت المنحنى عدد الجسيمات. ويمثل الجزء المظلل منها عدد الجسيمات التي تزيد طاقتها على طاقة التنشيط.



الشكل 9.9 توزيع بولتزمان للطاقة الجزيئية في درجتى الحرارة $T^{\circ}\text{C}$, $(T + 10)^{\circ}\text{C}$ مبيناً عليه طاقة التنشيط.



الشكل 11.9 نموذج القفل والمفتاح لفعل الأنزيم. تنطبق (تنطبق) الركازة تماماً في المركز الفعال للأنزيم، الذي يقوم عندها بحفز تفكك الركازة إلى منتجات تغادر بعدها المركز الفعال للأنزيم.

لآلية عمل الأنزيمات (الشكلان 11.9 و 12.9).

تتصف الأنزيمات بكفاءتها المدهشة. وهي على الأغلب لا تحفز إلا تفاعلاً بعينه يتضمن جزيئة محددة أو زوجين من الجزيئات لذا توصف الأنزيمات بأنها **نوعية** في فعلها. تدعى الجزيئة التي تنطبق (تنطبق) في مركز الأنزيم الفعال وتقوم بالتفاعل **ركازة الأنزيم**.

وتخسر أغلب الأنزيمات فعاليتها بارتفاع درجات الحرارة فوق 45 م° تقريباً وذلك لأن ازدياد الاهتزازات الجزيئية فوق هذه الدرجة من الحرارة يتسبب في فقد الأنزيم شكله الخاص به. ويجعل الركازة غير قادرة على الانطباق في المركز الفعال.

جدر الملاحظة أن الحفاز لا يغير شكل توزع بولتزمان. إلا أنه بتوفير

طاقة تنشيط أدنى، يزيد في نسبة الجزيئات في المزيح المتفاعل التي تملك ما يكفي من الطاقة للتفاعل. تمثل المساحة المظلمة تحت المنحنى أعداد الجزيئات التي طاقتها تزيد على طاقة التنشيط.

الأنزيمات

تعد الأنزيمات حفازات بيولوجية وتتكون من جزيئات كبيرة من البروتين تساعد في تسريع التفاعلات الكيميائية التي تجري في المادة الحية في درجات حرارة منخفضة نسبياً. تنطوي جزيئات الأنزيمات في أشكال خاصة يمكنها احتواء جزيئات المادة المتفاعلة في «مراكزها الفعالة». ولقّل نموذج «القفل والمفتاح» يعطى شرحاً مبسطاً

الحقيقة

لندا انزيمات الإنسان بالتمسخ بسرعة في درجات حرارة أعلى من 40 م° أما الأنزيمات في الجراثيم التي تصادف في الينابيع الحارة فدرجات حرارتها المثالية 70 م° تقريباً.

اختبر معلوماتك

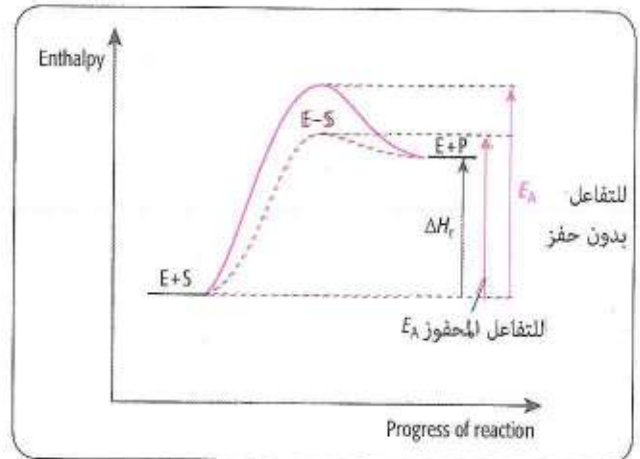
4- يستخدم الأنزيمات في صناعة التقانة الحيوية. وهي تفوق في كفاءتها ما لا يقاس الحفازات التقليدية المستخدمة في العمليات الصناعية.

a- سمّ الحفاز المستخدم في

- عملية هابر
- عملية التماس

b- ماهي منافع استخدام الأنزيمات بدلاً عن الحفازات الصناعية في الإنتاج الصناعي لمادة كيميائية ما؟

يحل محل درجات حرارة منخفضة
لا يتكون مركبات ثانوية مقلّة
كفاءته لا تقل عن 95%
يمكن التماس بكميات كبيرة



الشكل 12.9 تفاعل محفوز بالأنزيم ماض للحرارة، بالمقارنة مع التفاعل نفسه بدون حفز. كما هو الحال مع الحفازات اللاعضوية، يوفر الأنزيم مسار تفاعل مختلف ذا طاقة تنشيط أدنى (E_a). مع بقاء تغير الانتالبية الكلي (ΔH) ذاته.

الخلاصة

- الحركة الكيميائية هي دراسة سرعات التفاعلات الكيميائية
- العوامل المؤثرة في سرعة تفاعل كيميائي:
 - _ مساحة السطح
 - _ التركيز (ضغط الغاز)
 - _ درجة الحرارة
 - _ الحفز
- طاقة تنشيط التفاعل هي مقدار الطاقة الأصغرى اللازم للجسيمات المتصادمة حتى تتفاعل. تبين مخططات الانعكاسية كيف تقوم طاقة التنشيط حاجز أمام التفاعل
- يزداد عدد التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة بزيادة التركيز (أو الضغط) وينجم عنه ازدياد سرعة التفاعل.
- تزداد الطاقة الحركية للجزيئات بزيادة درجة الحرارة فزداد معها نسبة التصادمات الناجحة بين الجزيئات المتفاعلة.
- يمثل توزيع بولتزمان عدد الجزيئات في العينة بدلالة قيم الطاقة
- ويظهر تغير تابع بولتزمان بزيادة درجة الحرارة كيف يزداد بدلالة قيم الطاقة. عدد الجزيئات ذات الطاقة النسي تتجاوز طاقة التنشيط، مما يؤدي بدوره إلى زيادة سرعة التفاعل.
- يزداد الحفز سرعة التفاعل بأن يوفر للتفاعل مساراً بدلاً بطاقة تنشيط أدنى.
- فيزداد عدد الجزيئات ذات الطاقة الكافية للتفاعل ويزداد بالتالي سرعة التفاعل.
- الانزيمات هي جزيئات من البروتين تقوم بدور حفازات فائقة الكفاءة في المواد الحية. تتصف بأنها نوعية في حفزها للتفاعلات.

أسئلة نهاية الفصل

1. أ. اشرح لماذا تزداد سرعة التفاعل بين الغازات بزيادة الضغط.
 ب. اشرح لماذا تزداد سرعة التفاعل في المحلول بزيادة التركيز.
 ج. اشرح لماذا تتفاعل المواد الصلبة المطحونة ناعماً بسرعة أكبر من المواد ذات القطع الكبيرة.
2. أ. ارسم منحنيًا يبين توزيع بولتزمان للطاقات الجزيئية. سم المحورين
 ب. ما المقصود بطاقة التنشيط؟
 ج. ظلل المساحة على المنحني لإظهار عدد الجزيئات القادرة على التفاعل.
 د. ارسم على المنحني ذاته ما يمثل طاقة التنشيط للتفاعل نفسه لكن بوجود حفاز.
 هـ. ظلل المساحة على المنحني التي تمثل العدد الإضافي من الجزيئات القادرة على التفاعل بوجود الحفز.
 و. ارسم على الشكل نفسه منحنيًا ثانيًا لتوزيع بولتزمان للطاقات الجزيئية لكن عند درجة حرارة أعلى قليلاً.

3. عملية هابر ناشرة للحرار
- أ. ارسم منحنى تغير الانتالبية في عملية هابر لكن بدون حفاز
 - ب. ارسم على المخطط ذاته منحنى تغير الانتالبية في عملية هابر مع وجود الحفاز
 - ج. سم طاقة التنشيط على واحد من المنحنيين

4. تبلغ طاقة تنشيط تفكك الامونيا إلى عناصره بدون حفاز 335 ك جول مول⁻¹
- أ. اكتب معادلة هذا التفاعل. مع ذكر رموز الحالة: صلب - سائل - غاز
 - ب. انتالبية تفاعل التفكك هذا تساوي 92= ك جول مول⁻¹ , احسب طاقة تنشيط تشكّل الامونيا غير المحفوز من النتروجين والهيدروجين.
 - ج. إذا استخدم التنغستين حفازاً لتغير طاقة التنشيط. اشرح كيف تتغير.

اختبر معلوماتك

أنظر في الجدول الدوري في الشكل 3-10.

ما العنصر الموجود في الدور 4، المجموعة VII؟

إن الكتلتين الذريتين النسبيتين للعنصرين التلوريوم (Te) واليود.

(أ) هما 128 و 127 بالترتيب، لماذا كان في ذلك مشكلة لتدليل

عندما كان يصعد انشاء جدولته الدوري ؟

لماذا تدعى العناصر في المجموعتين 1 و 2 عناصر الكتلة-S وتلك في

المجموعة 7 عناصر الكتلة P- ؟

الذرية لبعض العناصر عندما كان يبدو أنها لا تصطف بانتظام في الأعمدة في الجدول. شكك بعض الكيميائيين بأهمية جدول مندلييف. لكن ما لبثوا أن اقتنعوا عند اكتشاف عنصر الجرمانيوم في 1876. يتشابه الجرمانيوم إلى درجة كبيرة في خواصه مع تلك التي كان قد تنبأ بها مندلييف بشأن العنصر «الجديد» أسفل السليكون.

نعلم الآن أن العناصر تترتب في الجدول الدوري وفق أعدادها الذرية

وليس وفق **كنها الذرية**. ولعل هذا يفسر السبب الذي جعل

مندلييف يعيد ترتيب بعض العناصر في جدولته الذي استنبطه.

(قبل معرفة العلماء ببنية الذرة). يعرض الشكل 10-3 الجدول

الدوري العصري. وهناك في الجدول ثمانى مجموعات رئيسية

(أعمدة شاقولية) ترقيم عادة بأرقام رومانية. تدعى الصفوف في

الجدول الدوري الأدوار. وسننعي في هذا الفصل بالطرز الموجودة عبر

الدور الثالث ، من الصوديوم (Na) إلى الأرجون (Ar). وماتصافه هنا من

طرز نراه أيضاً عبر الأدوار الأخرى. يسمى تكرار الطراز نفسه: **الدورية**.

	s-block										p-block															
Period	I II		Group																		III IV V VI VII O					
1			1 H Hydrogen																		10 He Helium					
2	3 Li Lithium	4 Be Beryllium	2 σ X Name δ																		7 N Nitrogen					
3	11 Na Sodium	12 Mg Magnesium	d-block																		15 P Phosphorus					
4	19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chromium	25 Mn Manganese	26 Fe Iron	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Copper	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Selenium	35 Br Bromine	36 Kr Krypton								
5	37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdenum	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silver	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Tin	51 Sb Antimony	52 Te Tellurium	53 I Iodine	54 Xe Xenon								
6	55 Cs Cesium	56 Ba Barium	57 La Lanthanum	58 Hf Hafnium	59 Ta Tantalum	60 W Tungsten	61 Re Rhenium	62 Os Osmium	63 Ir Iridium	64 Pt Platinum	65 Au Gold	66 Hg Mercury	67 Tl Thallium	68 Pb Lead	69 Bi Bismuth	70 Po Polonium	71 At Astatine	72 Rn Radon								
7	87 Fr Francium	88 Ra Radium	Ac to Lr	RF Radioactives	DB Dubnium	SG Seaborgium	BH Bohrium	HS Hassium	MT Meitnerium	Uhn Ununhexium	Uno Unseptemium	Uub Unbibium	Uuh Ununtrium	Uuo Unquadium	Uut Unpentium	Uuv Unsextium	Uuu Unheptimum	Uus Unoctium								
	f-block																									
	57 La Lanthanum	58 Ce Cerium	59 Pr Promethium	60 Nd Neodymium	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium											
	Ac Actinium	Th Thorium	Pa Protactinium	U Uranium	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Americium	Cm Curium	Bk Berkelium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium	Lr Lawrencium											

σ = relative atomic mass
 X = symbol
 δ = proton (atomic) number

الشكل 10-3 الجدول الدوري للعناصر

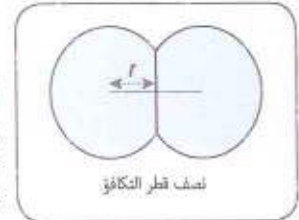
10-2 دورية الخواص

الفيزيائية

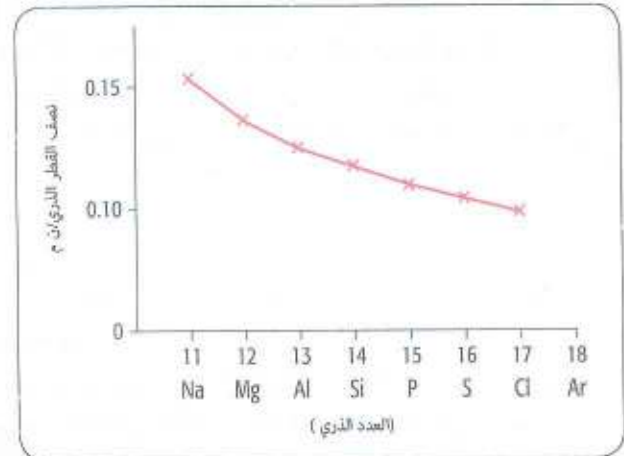
الأنماط الدورية لأنصاف الأقطار الذرية

يمكن مقارنة أحجام مختلف الذرات باستعمال أنصاف أقطارها . تأتي المعطيات بشأن هذه القياسات من نصف القطر الذري للعنصر

(الشكل 10-4). وهناك قياسات أخرى لأنصاف الأقطار الذرية، مثلاً أنصاف الأقطار المعدنية وأنصاف أقطار فان درفاس. ويمكن الحصول على أنصاف الأقطار التكافؤية لأغلب العناصر بما يشكل أفضل المعطيات لأغراض المقارنة عبر الجدول. يضم الجدول 10-1 قيم أنصاف الأقطار الذرية، حيث يظهر النمط عبر الجدول بمزيد من الوضوح في البياني (الشكل 10-5).



الشكل 10-4 يمكن تعيين المسافة بين نواتي ذرتين من النمط نفسه ثم بالقسمة على اثنين يتوصل إلى نصف القطر الذري (تكافؤ مفرد).



الشكل 10-5 بياني أنصاف أقطار الذرات بدلالة العدد الذري للعناصر في الدور 3 (بدون الأرجون)

للحقيقة

ليس لذرات الغازات النبيلة في المجموعة 0. الأرجون مثلاً في الدور 3، نصف قطر تكافؤ لأنها لا تكون روابط بعضها مع بعض. ويمكن تعيين أنصاف الأقطار الذرية من نصف قطر فان درفاس. ويمكن إيجاد ذلك من المسافة بين نوى الذرات المتجاورة المتماسكة على أن لا تكون مترابطة كيميائياً. تقسم هذه المسافة على اثنين فتعطي نصف قطر فان درفاس. سبكون الرقم أعلى من نصف قطر التكافؤ المفرد لأي عنصر بسبب غياب تداخل الغمامات الالكترونية المتضمنة في نصف قطر درفالس (الشكل 10-4).

كما هو موضح في الشكل 10-5، يتناقص نصف القطر الذري عبر الدور 3. ويلاحظ النمط ذاته في الأدوار الأخرى. يزداد عبر الدور كل من عدد البروتونات (وبالتالي شحنة النواة) وعدد الالكترونات بمقدار واحد من العنصر للذي يليه. يشغل الالكترون الإضافي في هذا التالي الطبقة الكوانتية الرئيسية ذاتها (مستوى الطاقة). ويعني هذا بقاء مفعول الحجب ثابتاً تقريباً (انظر الصفحة 36). لذلك يؤدي تعاضل قوة جذب شحنة النواة المتزايدة للالكترونات الخارجية (الكترونات التكافؤ) إلى تقريبها أكثر إلى النواة. وهكذا ينقص نصف القطر الذري عبر الدور.

الأنماط الدورية لأنصاف الأقطار الأيونية

يمكنك، بما قيمت به من عمل في الفصل 4، أن تدرك أن ذرات العناصر المعدنية تشكل أيونات موجبة الشحنة (تدعى الكاتيونات). مثلاً Na^+ من جهة ثانية تعطي ذرات العناصر اللامعدنية أيونات سالبة الشحنة (تدعى الأنيونات). مثلاً Cl^- ، ما هو نمط تغير أنصاف الأقطار الأيونية الذي يصادف عبر الدور 3؟ يضم الجدول 10-2 المعطيات وقد رسمت في الشكل 10-6. تخسر الكاتيونات (عندما تتكون) الالكترونات طبقتها الخارجية (الطبقة الكوانتية الرئيسية الثالثة أو طبقة التكافؤ) من ذراتها الأصل. لذلك فالكاتيونات أصغر حجماً من ذراتها. يضاف إلى ذلك مفعول الحجب إذ يتناقض مفعول الحجب الذي تبديه الالكترونات في هذه الكاتيونات بالمقارنة مع ذراتها الأصلية.

عنصر الدور 3	الحسوديوم (Na)	المغنيزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
نصف القطر الذري (Å)	0.157	0.136	0.125	0.117	0.110	0.104	0.099	-

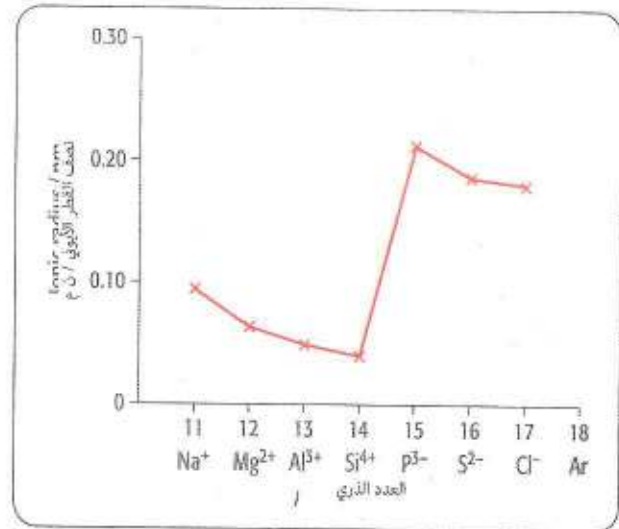
الجدول 10-1 أنصاف الأقطار الذرية (تكافؤ مفرد) لعناصر الدور 3 (لا توجد معطيات عن الأرجون). الواحدة نانومتر 1 ن م = 10^{-9} م

Ar	Cl	S ⁶⁻	P ⁵⁻	Si ⁴⁻	Al ³⁻	Mg ²⁻	Na ⁺	أيونات عناصر الدور 3
-	0.181	0.184	0.212	0.041	0.050	0.065	0.095	نصف القطر الأيوني / م

الجدول 10-2 أنصاف الأقطار الذرية لعناصر الدور 3
(لا توجد معطيات عن الأرجون).

اختبر معلوماتك

2. أنظر إلى العناصر في الدور 2 من الجدول (ص 2) استخدم معلوماتك عن عناصر الدور 3 ثم :
توقع وأشرح الفقد النسبي لنصف قطر الليثيوم والفلور .
توقع الفقد النسبي ل :
ذرة الليثيوم وايونها Li⁺
ذرة الأكسجين وايونها O²⁻
أيون النتريد . N³⁻ . وايون الفلوريد . F⁻.



الشكل 10-6 بياني أنصاف الأقطار الأيونية بدلالة العدد الذري لعناصر الدور 3 (بدون الأرجون).

3 الأنماط الدورية لنقاط الانصهار والناقلية الكهربائية

تظهر الخواص الفيزيائية، مثلاً نقطة الانصهار والناقلية الكهربائية، للعناصر أيضاً منحى واضحاً عبر الدور. وباستخدام الدور 3 مثلاً، يمكن أن نعرض للمعطيات في جداول وعلى مخططات (أنظر الجدولين 3.10 و 4.10 وانظر الشكل 10-7) .
تزداد الناقلية الكهربائية عبر المعادن في الدور 3 من الصوديوم إلى الألمنيوم، ثم ما تلبث أن تهبط بشدة مع السيليكون، الذي يوصف بأنه نصف ناقل. وتستمر بمزيد من التدني إلى العنصرين العازلين، الفسفور والكبريت.
ولتفسير منحى نقاط الانصهار والناقلية الكهربائية عبر الدور علينا أن ننظر في الربط في هذه العناصر وكذلك في بنيتها (الجدول 10-15).

عند العبور في الجدول، من Na⁺ إلى Si⁴⁺ يصغر حجم الأيونات لأسباب تشبه ما قدمناه في تعليل تناقص أنصاف الأقطار الأيونية عبر الدور. تجذب شحنة النواة المتزايدة الإلكترونات الأقصى (طبقة التكافؤ) في الطبقة الكوانتية الرئيسية الثانية (مستوى الطاقة) فيجعلها تزداد اقتراباً من النواة مع ازدياد العدد الذري.
أما الأيونات المشحونة سلباً فهي أكبر من ذراتها الأصل، إذ يربحها إلكترونات إضافية في طبقتها الكوانتية الرئيسية الثالثة. يزداد التنافر بين الإلكترونات مع بقاء شحنة النواة على حالها. يتناقص حجم الأيونات. في الذهاب من P³⁻ إلى Cl⁻ وذلك مع ازدياد شحنة النواة عبر الدور، الأمر الذي ينشأ عنه ازدياد حجم الأيون بالمقارنة مع ذرته.
ويتناقص حجم الأيون بدءاً من P³⁻ إلى Cl⁻ مع ازدياد شحنة النواة عبر الدور.

عنصر الدور 3	الصوديوم	المغنيزيوم	الألمنيوم	السيليكون	الفسفور	الكبريت	الكلور	الأرجون
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K نقطة الانصهار /	371	923	932	1683	317	392	172	84

الجدول 10-3 نقاط انصهار عناصر الدور 3 (مقيسة بالكلفن . K، حيث °C = 273K).

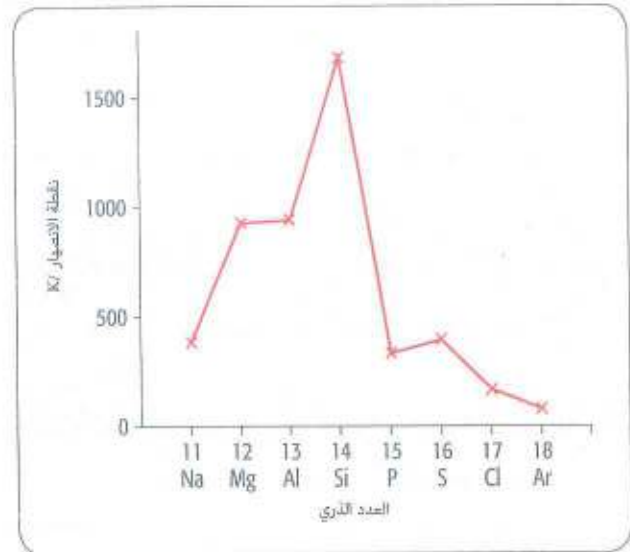
عنصر الدور 3	الصوديوم (Na)	المغنيزيوم (Mg)	الالنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
النقلية الكهربائية 10^8 سيمنز/الم	0.218	0.224	0.382	2×10^{-10}	10^{-17}	10^{-23}	-	-

الجدول 4-10 الناقلية الكهربائية لعناصر الدور 3 (مقيسة بالسيمنز في المتر. Sm^{-1} ، حيث السيمنز يتناسب مع السهولة التي يمكن للإلكترونات أن تمر بها عبر المادة).

يمكن تفسير ذلك بعدد الإلكترونات الذي يمنحه كل معدن إلى «بحر» الإلكترونات اللامتوضعة وزيادة شحنة الأيونات المعدنية في الشبكة المعدنية العملاقة. تمتح كل ذرة صوديوم إلكترونًا واحدًا. مشكّلة أيونات Na^+ في الشبكة. بينما تقدم كل ذرة من ذرات الالنيوم ثلاثة إلكترونات. مشكّلة أيونات Al^{3+} وهذا يجعل الربط المعدني في الالنيوم أقوى نظراً لأن قوى التجاذب الكهروإيجابية بين أيوناته الثلاثية التكافؤ $3+$ وبين العدد الأكبر من الإلكترونات اللامتوضعة التي تمسك بالبنية العملاقة أقوى. يضاف إلى ذلك وجود مزيد من الإلكترونات اللامتوضعة الجاهزة للانزياح عبر البنية عند نقل المعدن للتيار. مما يجعل الالنيوم ناقلاً أفضل للكهرباء من الصوديوم.

لعنصر السيليكون الموجود في مركز الدور 3 نقطة الانصهار الأعلى نظراً لبنية الجزيئية العملاقة (تدعى أيضاً ببنية مشتركة عملاقة). تتماسك كل ذرة من ذرات السيليكون مع جيرانها بروابط مشتركة قوية. غير أن ناقلية الكهربائية أدنى كثيراً منها للمعادن في بداية الدور نظراً لغياب الإلكترونات اللامتوضعة الحرة الحركة في البنية. يصنّف السيليكون على أنه نصف معدن أو شبه معدن.

أما العناصر إلى يمين السيليكون فهي جميعاً لامعادن. توجد على شكل جزيئات صغيرة نسبياً. فالكبريت يوجد على شكل جزيئة S_8 والفسفور على شكل جزيئة P_4 . والكلور على شكل جزيئة Cl_2 . وبالرغم من أن الروابط المشتركة ضمن كل من هذه الجزيئات قوية. إلا أن قوى فان ديرفاس بين هذه الجزيئات ضعيفة نسبياً (انظر الصفحة 63). لذلك لا يحتاج إلا إلى مقدار محدود من الطاقة لكسر



الشكل 7-10 بياني نقطة الانصهار بدلالة العدد الذري للعناصر في الدور 3

يبدأ الدور بالصوديوم ويليهِ المغنيزيوم والالنيوم وهي جميعاً عناصر معدنية. وكما رأيت في الصفحة 60 أن ربطها المعدني يمكن أن ينظر إليه كأنها هو أيونات موجبة مرتبة في شبكة عملاقة يمسك به سوية «بحر» من الإلكترونات اللامتوضعة. «تتتمي هذه الإلكترونات اللامتوضعة إلى الطبقة الخارجية الأبعد (طبقة التكافؤ) وهي حرة في حركتها ضمن بنية المعدن. عندما يطبق فرق كمون تنزاح هذه الإلكترونات عبر المعدن باتجاه الربط الموجب. يزداد كل من نقطة الغليان والناقلية الكهربائية من الصوديوم إلى المغنيزيوم إلى الالنيوم.

عنصر الدور 3	الصوديوم (Na)	المغنيزيوم (Mg)	الالنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
الربط	معدني	معدني	معدني	مشارك	مشارك	مشارك	مشارك	-
البنية	معدنية عملاقة	معدنية عملاقة	معدنية عملاقة	جزيئية عملاقة	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط	جزيئي بسيط

الجدول 5-10 الربط و البنية في عناصر الدور 3.

4 الأنماط الدورية لطاقات التأين الأول

اطلعت سابقاً على نمط طاقات التأين الأول للدورين الأول والثاني . وهي معروضة في الجدول 6-10 والشكل 8-10 .

عموماً، تزداد طاقة التأين الأول عبر الدور 3 مع ازدياد الشحنة الموجبة وعدد الإلكترونات التي تملأ بالتتالي الطبقة الكوانتية الثالثة. وبما أن الإلكترونات موجودة في الطبقة نفسها فإن مفعول الحجب لا يتغير في ذرات كل عنصر. توجد «وهجات» ضئيلة في المنحى العام عبر الدور بين المغنيزيوم والالنيوم وبين الفسفور والكبريت. ويظهر النمط نفسه في الدور 2 من أجل Be و B و N و O. يطبق التفسير المعطى في الصفحات (3-42) ذاته هنا في الدور 3.

اختبر معلوماتك

4 _____ a- ماهو المنحى العام في طاقات التأين الأول عبر الدور 3 ؟

b- اشرح لماذا طاقة التأين الأول للالنيوم أدنى منها للمغنيزيوم ؟

c- اشرح لماذا طاقة التأين الأول للكبريت الأولى أدنى منها للفسفور ؟

d- أنظر في الدور 4 في الجدول الدوري.

طاقات التأين الأول لعناصر الكتلة p- معطاة في الجدول. ضمن السمة المفقودة لطاقة التأين الأول للسلينيوم.

عنصر كتلة P- في الدور 4	العدد الذري	طاقة التأين الأول /ك جول مول
(Ga) الغاليوم	31	577
(Ge) الجرمانيوم	32	762
(As) الأرسين	33	966
(Se) السليسيوم	34	-
(Br) البروم	35	1140
(Kr) الكريبتون	36	1350

هذه القوى بين الجزيئية الضعيفة وصهر هذه العناصر. فالفسفور والكبريت مادتان صلبتان في درجة الحرارة العادية بنقطتي انصهار منخفضتين. أما الكلور فهو غاز، ويوجد غاز الأرجون على شكل ذرات مفردة بينها قوى فان درفالس ضعيفة جداً.

اختبر معلوماتك

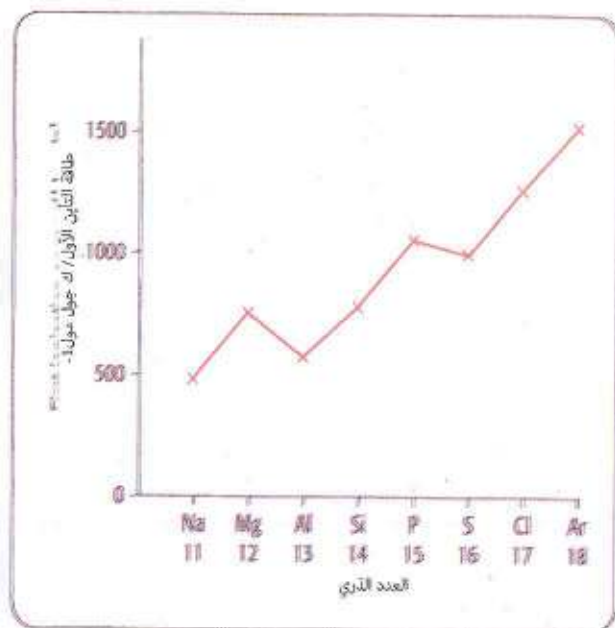
3 _____ a- لماذا نقطة انصهار الكبريت أدنى منها للسيلكون ؟

b- لماذا نقطة انصهار الكبريت أعلى منها للكلور ؟

c- لماذا المغنيزيوم ناقل للكهرباء أفضل من :

_ الفسفور

_ الصوديوم ؟



الشكل 8-10 بياني طاقة التأين الأول $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$ بدلالة العدد الذري لعناصر الدور 3

عنصر الدور 3	الصوديوم (Na)	المغنيزيوم (Mg)	الالنيوم (Al)	السليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرجون (Ar)
طاقة التأين الأول /ك جول مول	494	736	577	786	1060	1000	1260	1520

الجدول 6-10 طاقة التأين الأول $X(g) \rightarrow X^+(g) + e^-$ لعناصر الدور 3 مقدرة بالكيلو جول بالمول.

10-3 دورية الخواص

الكيميائية

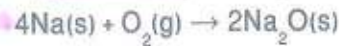
سنعرض الآن كيمياء بعض عناصر الدور 3 لا سيما الأكاسيد منها والكبريت.

تفاعلات عناصر الدور 3 مع الأكسجين

يتفاعل الصوديوم بعنف بالغ عندما يسخن ثم يوضع في قارورة

غاز ملبئة بالأكسجين (الشكل 10-9) إذ يحترق الصوديوم بلهب

أصفر، معطياً ناعماً أبيض صلباً هو في جلّه من أكسيد الصوديوم:

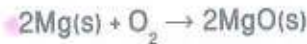


كذلك يتفاعل المغنيزيوم بعنف عند تسخينه في الأكسجين.

مكوناً أكسيد المغنيزيوم. أما معدن الألمنيوم فتغطيه طبقة قاسية

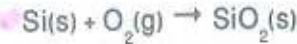
من أكسيد الألمنيوم. أما عندما يكون مسحوقاً فإنه يتفاعل بشدة

مع الأكسجين، وكلا المعدنين يشتعلان بلهب أبيض لامع.



يتفاعل السيليكون ببطء مع الأكسجين ويشكل أكسيد

السيليكون (IV) (ثنائي أكسيد السيليكون).



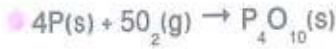
الشكل 10-9

يتفاعل الصوديوم

بعنف مع غاز

الأكسجين

يتفاعل الفسفور أيضاً بعنف مع الأكسجين. ويصاحب ذلك لهب أبيض أو أصفر، وتتشكل غمامة بيضاء من أكسيد الفسفور (V):



يحترق مسحوق الكبريت بلطف ويرافق ذلك لهب أزرق في وعاء

مليء بالهواء أو الأكسجين. وتنتحرر أبخرة سامة من ثنائي أكسيد

الكبريت (الشكل 10-10):

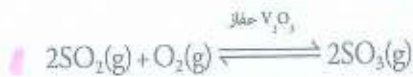


الشكل 10-10 يحترق الكبريت بلطف في غاز الأكسجين.

يعطي الإمعان في أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت ثلاثي أكسيد

الكبريت. SO_3 ويسميان أكسيد الكبريت (IV) وأكسيد الكبريت

(VI) على الترتيب.



أما الكلور والأرغون فلا يتفاعلا مع الأكسجين.

تفاعلات عناصر الدور 3 مع الكلور

عندما يسخن معدن الصوديوم ثم يلقى به في دورق يحوي غاز

الكلور يحدث تفاعل شديد ويتكون كلوريد الصوديوم:



من أيونات $\text{OH}^-(\text{aq})$ في المحلول بالمقارنة مع ناتج تفاعل الصوديوم مع الماء. لأن هيدروكسيد الصوديوم أكثر ذوباناً في الماء من هيدروكسيد المغنيزيوم.



أما المغنيزيوم الساخن فيتفاعل بعنف مع الماء وهو يشكل بخار لإعطاء أكسيد المغنيزيوم والهيدروجين:



اختبر معلوماتك

1. يتفاعل معدن الليثيوم في المجموعة 1 بطريقة متساوية للصوديوم، فيتفاعل مع الأكسجين، مستخدماً أكسيد الليثيوم كعب المعادلة الستوكيومترية مع كمثال كبريتات الليثيوم كعب المعادلة الستوكيومترية مع ذكر حال كل مكون.
2. يتفاعل الليثيوم أيضاً مع الكلور، كعب المعادلة الستوكيومترية مع ذكر حال كل مكون.
3. تتفاعل معدن المجموعة 1A الكلسيوم مع الماء البارد بعنف أكثر من تفاعل المغنيزيوم مع الماء، مكوّناً محلولاً قلويًا. كعب معادلة التفاعل مع ذكر الحال لكل مكون.

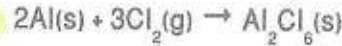
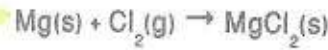
1. تكون المحلول الذي يحضره تفاعل 0.01 مول من الليثيوم الكامل مع 3 م³ من الماء أكثر قلوية من المحلول الناتج عن تفاعل 0.01 مول من المغنيزيوم الكامل مع 3 م³ من الماء. علل السبب؟

4-10 أكاسيد عناصر الدور 3

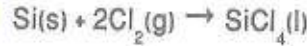
إعداد أكسدة الأكاسيد

يبين الجدول 8-10 صيغ بعض أكاسيد عناصر الدور 3. يتزايد عدد الأكسدة الأعظمي للعناصر عبر الدور. وما ذلك إلا لأن عنصر الدور 3 في كل من الأكاسيد يمكنه إستيعاب كل الإلكترونات في طبقة الخارجية الأقصى في حال ارتباطه بالأكسجين (عدد الأكسدة = 2-). توجد العناصر جميعاً في حال أكسدة موجبة لأن للأكسجين كهربية

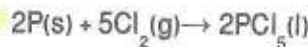
أما المغنيزيوم والالنيوم فكلاهما يتفاعل بعنف مع غاز الكلور:



ويتفاعل السليكون ببطء مع الكلور. مثل تفاعله مع الأكسجين، معطياً كلوريد السليكون (IV):



ويتفاعل الفسفور أيضاً مع زيادة من غاز الكلور ببطء:

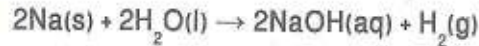


يشكل الكبريت كلوريدات مثل SCl_2 و S_2Cl_2 ولا يشكل الأرغون كلوريداً.

تفاعل الصوديوم والمغنيزيوم

الماء

يتفاعل الصوديوم بعنف مع الماء البارد. ويبيع مشكلاً كرة من المعدن المنصهر (الشكل 10-11). تنحرك قطعة الصوديوم على سطح الماء مطلقة غاز الهيدروجين ويتناقص حجمها بسرعة حتى تنلاشي. مخلقة محلولاً قلويًا قوياً (مثلاً $\text{pH} = 11$) من هيدروكسيد الصوديوم.



أما المغنيزيوم فلا يتفاعل مع الماء البارد إلا ببطء. ويلزمه عدة أيام لإعطاء ملء أنبوب اختبار من غاز الهيدروجين. والمحلول المتكون ضعيف القلوية ($\text{pH} = 14$) نظراً لأن هيدروكسيد المغنيزيوم المتشكل ضئيل الذوبان في الماء. لذلك ثمة عدد أقل



الشكل 10-11 يتفاعل الصوديوم بعنف مع الماء

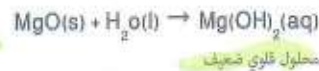
عنصر الدور 3	الصوديوم (Na)	المغنيزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفوسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
صيغة الأكسيد	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₄ O ₁₀	SO ₂ , SO ₃	Cl ₂ O ₇	-
عدد أكسدة عنصر الدور 3	+1	+2	+3	+4	+5	+4, +6	+7	-

الجدول 8-10 أعداد الأكسدة لعناصر الدور 3 في بعض أكاسيدها. للكلور أكاسيد أخرى. مثلاً Cl₂O رقم الأكسدة فيه +1، و Cl₂O₅ رقم الأكسدة فيه +5.

أعلى من أي من عناصر الدور 3.
انظر الصفحة 62 للمزيد حول الكهرسلبية.

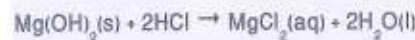
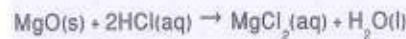
تأثير الماء في أكاسيد عناصر الدور 3 وهيدروكسيدات

تتفاعل أكاسيد الصوديوم والمغنيزيوم مع الماء مشكلة هيدروكسيدات. وهي محاليل قلوية لوجود زيادة من أيونات الهيدروكسيدات:



الحقيقة

يستخدم أكسيد المغنيزيوم وهيدروكسيده. عموماً في علاج عسر الهضم (الشكل 10-12). تقوم هاتان المادتان القلويتان بتعديل الحمض الزائد في المعدة لتخفيف حدة الألم:



الشكل 10-12 يتفاعل أكسيد المغنيزيوم وهيدروكسيده القلويان مع الحمض في المعدة معطياً ملحاً وماءً.

لا يتفاعل أكسيد الالمنيوم مع الماء ولا يذوب فيه.
لكنه يتفاعل ويذوب في المحاليل المائية الحمضية والقلوية.
مع الحمض:



مع القلوي المركز الساخن:

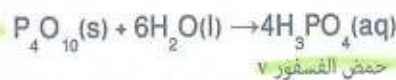


عندما يتفاعل أكسيد الالمنيوم مع الحمض يقوم بدور الأساس - بشكل ملحاً وماءً. وعندما يتفاعل مع القلوي يقوم بدور الحمض - بشكل ملحاً. تدعى المركبات التي تقوم بدور الحمض والأساس. ومثالها أكسيد الالمنيوم. **مركبات مزدوجة.**
ثنائي أكسيد السيليكون أيضاً ليس ذوياً في الماء. ولا يمكن للماء كسر بنائه الجزيئي العملاق. لكنه يتفاعل ويذوب في القلوي المركز الساخن:

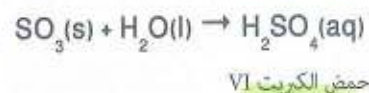
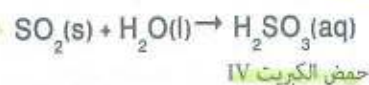


يقوم ثنائي أكسيد السيليكون هنا بدور الحمض مشكلاً ملحاً وماءً مع القلوي. ولأنه لا يتفاعل مع الحموض، يصنف على أنه أكسيد حمضي.

يتفاعل أكسيد الفسفور (V) بعنف بالغ مع الماء ويذوب فيه مكوناً محلولاً حمضياً من حمض الفسفور (V) (PH=2):



يتفاعل كل من أكسبدي الكبريت SO₂ و SO₃ مع الماء ويذوبان فيه مشكلين محاليل حمضية: (PH=1)



ملخص الطبيعة الحمضية / القلوية لأكاسيد الدور 3

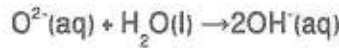
يضم الجدول 9-10 ملخصاً بالطبيعة الحمضية أو القلوية لأكاسيد الدور 3. عليك معرفة هذا الملخص من أجل امتحاناتك. ويمكننا شرح سلوك الأكاسيد بالرجوع إلى بنيتها والروابط فيها (الجدول 10-10 والشكل 10-13).

تزداد كهرسلبية العناصر عبر الدور مع ازدياد جذب الإلكترونات بشحنة النواة المتزايدة (انظر الصفحة 62).

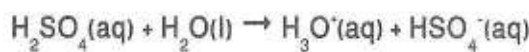
يعرض الجدول 10-11 قيم الكهرسلبية التي تدل على جذب الذرة للإلكترونات في الرابطة.

تبلغ كهرسلبية الأكسجين 3.5، وكلما ازداد فرق الكهرسلبية بين أي من عناصر الدور 3 والأكسجين ازداد احتمال أن يكون الرابطة في الأكسيد أيونياً. تنتقل الإلكترونات من الصوديوم والمغنيزيوم والالمنيوم إلى الأكسجين عند تكون أكاسيدها. أما عناصر الدور 3 الأخرى فتشكل أكاسيد بروابط مشتركة تنقسم فيها الإلكترونات الرابطة.

يعطي كل من أكاسيد الصوديوم والمغنيزيوم والربط فيها أيوني خالص. محاليل قلوية مع الماء، حيث يتحول في هذا التفاعل أيون الأكسيد (aq-O₂)، إلى أيون الهيدروكسيد OH⁻. وتماثل أيونات الأكاسيد هنا القلويات بتلقيها أيون H⁺ من جزيئات الماء:



ومن جهة أخرى تتفاعل أكاسيد الفسفور والكبريت، وكلاهما لا معدن بروابط مشتركة، مع الماء وتذوب فيه مشكلة محاليل حمضية. تمنح جزيئة الحمض المتشكلة أيونات H⁺ إلى جزيئات الماء وتشبه بذلك الحموض النموذجية. مثلاً حمض الكبريت (VI):



تبدى أكاسيد الالمنيوم والسيليكون غير الذواب، خواصها الحمضية عند تفاعلها وذوبانها في المحلول القلوي. هيدروكسيد الصوديوم، مثلاً، مشكلة ملحاً ذواباً، وهو سلوك نموذجي للأكسيد ذي الروابط المشتركة. يتفاعل أكسيد الالمنيوم ويذوب أيضاً في المحلول الحمضي مشكلة ملحاً ذواباً - سلوك نمطي للأكسيد المعدني القلوي ذي الربط الأيوني-

أكاسيد الدور 3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂ , SO ₃
طبيعة حمض/أساس	أساسي	أساسي	مذبذب	حمضي	حمضي	حمضي

الجدول 9-10 طبيعة حمض/أساس في أكاسيد الدور 3.

أكاسيد الدور 3	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₂ , SO ₃
نقطة الانصهار النسبية	عالية	عالية	عالية جداً	عالية جداً	منخفضة	منخفضة
الناقلية الكهربائية في الحال السائلة	جيدة	جيدة	جيدة	معدومة	معدومة	معدومة
الربط	أيوني	أيوني	أيوني (مع خاصية مشتركة ضعيفة)	مشتركة	مشتركة	مشتركة
البنية	أيونية عملاقة	أيونية عملاقة	أيونية عملاقة	مشتركة عملاقة	جزيئية بسيطة	جزيئية بسيطة

الجدول 10-10 بعض الخواص والربط والبنية في بعض أكاسيد الدور 3.

عنصر الدور 3	الصوديوم (Na)	المغنيزيوم (Mg)	الالمنيوم (Al)	السيليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
كهرسلبية	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	-

الجدول 10-11 قيم الكهرسلبية في أكاسيد الدور 3 (لا يتوفر معطيات عن الأرغون).

أكسيد الجرمانيوم (IV) مع محلول مركز ساخن من هيدروكسيد الصوديوم. مبيناً حال كل المواد في التفاعل .

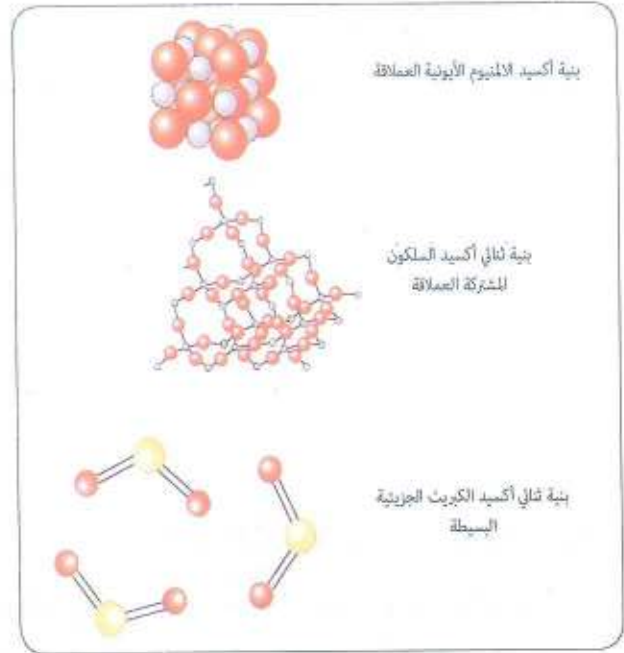
ماذا نتوقع أن يحدث بإضافة أكسيد الجرمانيوم (IV) إلى 2.0 مول دم³ من محلول حمض كلور الماء؟

b . أكسيد البوتاسيوم (K_2O) أكسيد أساسي. يتفاعل مع الماء ويذوب فيه مكوناً محلولاً قلويًا .

أكتب المعادلة الكيميائية الموزنة للمثلة للتفاعل واذكر حال المواد فيها .

أكتب معادلة كيميائية موزنة مع ذكر رموز الحال لكل من المواد في تفاعل أكسيد البوتاسيوم مع حمض الآزوت الممدد .

ماذا نتوقع بشأن الرّبط والبنية في أكسيد البوتاسيوم ؟



الشكل 10-13 بنى بعض أكاسيد الدور 3

بدل هذا السلوك المزدوج على أن الرّبط في أكسيد الألمنيوم ليس أيونياً خالصاً وليس مشتركاً خالصاً. من هنا جاء سلوكه المذبذب.

10-5 كلوريدات عناصر

الدور 3

أعداد أكسدة عناصر الدور 3 في كلوريداتها

يعرض الجدول 10-12 صيغ الكلوريدات الشائعة لعناصر الدور 3 .

يزداد عدد الأكسدة عند عبور الدور 3 ، وصولاً إلى الكبريت. وبعزى

هذا إلى أن عناصر الدور 3 من الصوديوم إلى الفسفور تستنفد كل

الالكترونات في طبقتها الخارجية بالربط بالكلور (عدد الأكسدة

= -1) ، وتوجد جميعاً بحالة أكسدة موجبة لأن الكلور أعلى

كهرسلبية من أي من عناصر الدور 3 (الجدول 10-11).

اختبر معلوماتك

6 — a . ينتمي عنصر الجرمانيوم إلى المجموعة IV في الدور

4. يصنف على أنه شبه معدن. كما هي حال السليكون في الدور

3.

ما هو الرّبط والبنية المتوقعين في عنصر الجرمانيوم ؟

يمتلك أكسيد الجرمانيوم (IV) خواص شبيهة بثنائي أكسيد

السليكون. فهو أكسيد حمضي. اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل

عنصر الدور 3	الصوديوم (Na)	المغنيزيوم (Mg)	الألمنيوم (Al)	السليكون (Si)	الفسفور (P)	الكبريت (S)	الكلور (Cl)	الأرغون (Ar)
صيغة الكلوريد	NaCl	MgCl ₂	Al ₂ Cl ₃	SiCl ₄	PCl ₃	SCl ₂	-	-
عدد أكسدة العنصر	1+	2+	3+	4+	5+	2+	-	-

الجدول 10-12 أعداد الأكسدة لعناصر الدور 3 في كلوريداتها. للفسفور أيضاً كلوريد صيغته PCl_5 . عدد أكسدة الفسفور فيه +3 ، وكذلك للكبريت مركب كلوريد S_2Cl_2 عدد أكسده فيه +1

تأثير الماء في كلوريدات عناصر الدور 3.

كما كان الحال مع الأكاسيد، تظهر الكلوريدات سلوكاً مميزاً عند إضافتها إلى الماء. ويتعلق هذا الأمر ببنيتهما والربط فيها (الجدول 10-33).

في بداية الدور 3، لا يتفاعل كل من كلوريد الصوديوم والمغنسيوم الأيونيان مع الماء. تنجذب جزيئات الماء القطبية إلى الأيون وتتكسر البنية الأيونية العملاقة. يحوي المحلول أيونات المعدن وأيونات الكلوريد محاطة بجزيئات الماء. توصف أيونات الكلوريد وأيونات المعدن بأنها أيونات مهيئة

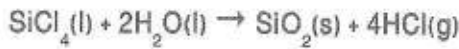


يمثل كلوريد الألمنيوم، أحياناً، بالصيغة AlCl_3 ، التي توحي أن الربط فيه هو على الأرجح، أيونياً. تحتل أيونات Al^{3+} و Cl^- امكنتها في البنية العملاقة. حيث الحال كذلك في بلورات كلوريد الألمنيوم الصلبة المهيئة. غير أنها تكون، بدون الماء، بالشكل Al_2Cl_6 الذي يمكن النظر إليه

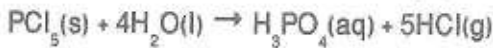
على أنه مثنوي AlCl_3 (جزيئان مرتبطان معاً)، وهي جزيئة مشتركة الروابط (أنظر الشكل 10-14). وحالما يضاف الماء تنكسر المثنويات وتدخل أيونات الألمنيوم وأيونات الكلوريد إلى المحلول. يكون كل من أيونات Al^{3+} ، العالية الشحنة والصغيرة الحجم نسبياً، مهيئة وتتنسب في أن تفقد جزيئات الماء المرتبطة بها أيون H^+ واحداً، مما يجعل المحلول حمضياً. يمكن إيضاح ذلك بالمعادلة التالية:



يتحملة الكلوريدان السائلان، SiCl_4 و PCl_5 في الماء وتتحلل أبخرة بيضاء من غاز كلوريد الهيدروجين في تفاعل سريع (الشكل 10-15).



وبظهور SiO_2 بشكل راسب أبيض. ينحل قسم من غاز كلوريد الهيدروجين المنطلق في الماء مخلفاً محلولاً حمضياً.



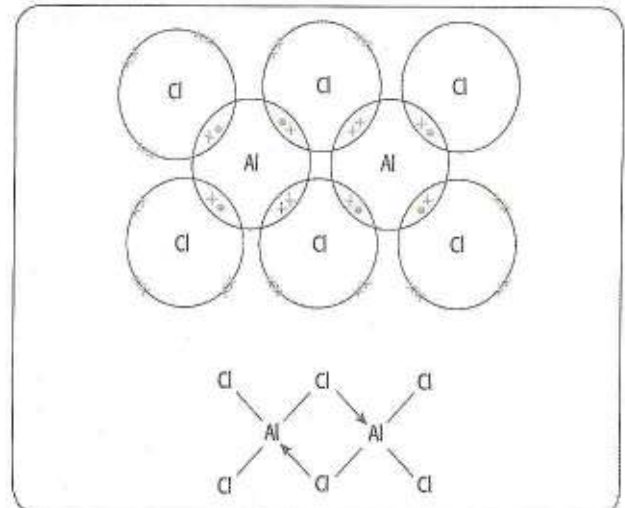
وكلا المنتجين أعلاه ذوابان في الماء ولهما حموضة عالية.

صيغة الكلوريد	NaCl	MgCl_2	Al_2Cl_6	SiCl_4	PCl_5	SCl_2
الربط	أيوني	أيوني	مشترك	مشترك	مشترك	مشترك
البنية	أيونية عملاقة	أيونية عملاقة	جزيئية بسيطة	جزيئية بسيطة	جزيئية بسيطة	جزيئية بسيطة
ما يلاحظ عند إضافته للماء	راسب صلب أبيض يذوب معطياً محلولاً عديم اللون	تنفاعل الكلوريدات مع الماء معطية أبخرة غاز كلوريد الهيدروجين				
PH المحلول المتشكل مع الماء	7	6.5	3	2	2	2

الجدول 10-13 بنية كلوريدات عناصر الدور 3 والربط فيها وتأثير الماء في هذه الكلوريدات.



الشكل 10-15 يتحملة كل من كلوريد السليكون (IV) وكلوريد الفسفور (V) في الماء. وتتحلل أبخرة بيضاء من غاز كلوريد الهيدروجين.



الشكل 10-14 الربط في Al_2Cl_6

اختبر معلوماتك

7. e. كلوريد عنصر X مجهول. سائل في درجة الحرارة العادية. يتفاعل مع الماء ويعطي أبخرة بيضاء مخلفاً محلولاً حمضياً. هل ينتمي العنصر X إلى المجموعة I، أم المجموعة II، أم المجموعة V في الجدول الدوري؟

ما نوع التفاعل الذي يحدث بين X والماء؟

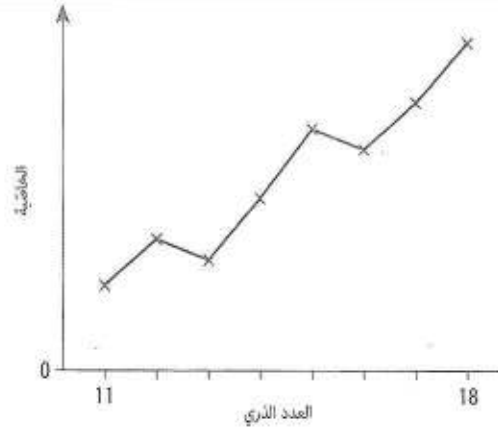
- ما هوية الأبخرة البيضاء المنطلقة في تفاعل X مع الماء؟
b. كلوريد عنصر مجهول Y. صلب في 20°. لا يتفاعل هذا الكلوريد مع الماء لكنه ينحل معطياً محلولاً معتدلاً. هل ينتمي Y إلى المجموعة I أم المجموعة IV أم المجموعة VI في الجدول الدوري؟

الملخص

- يتألف الجدول الدوري من أدوار هي صفوف عناصر تقع إلكتروناتها الخارجية الأقصى في الطبقة الكوانتية الرئيسية ذاتها. وتختلف الذرات المتجاورة الواحدة عن الأخرى بروتون وإلكترون واحد (وعادة ينترون واحد أو أكثر).
- تلاحظ التغيرات الدورية. عبر كل من الأدوار. في الخواص الفيزيائية. كطاقات التأين وأنصاف الأقطار الذرية وأنصاف الأقطار الأيونية ونقاط الانصهار والناقلية الكهربائية.
- المؤثرات الأهم في طاقات التأين وأنصاف الأقطار الذرية والأيونات هي:
_ قُد الشحنة النووية الموجبة.
_ مسافة الإلكترونات الخارجية (الكثرونات التكافؤ) عن النواة.
_ تأثير الحجب على الإلكترونات الخارجية بالكثرونات الطبقات الداخلية المملئة.
- تنحو طاقات التأين للزيادة عبر الدور.
- تتناقص أنصاف الأقطار الذرية عبر الدور بسبب ازدياد شحنة النواة.
- الأيونات الموجبة أصغر كثيراً من ذراتها. أما الشحن السالبة فأكبر بعض الشيء من ذراتها.
- تتغير بنية العناصر عبر الدور. من البنية المعدنية العملاقة مروراً بالبنية الجزيئية العملاقة وانتهاءً بالبنية الجزيئية البسيطة. تتألف عناصر المجموعة 0 من ذرات فردية.
- تتغير أكاسيد عناصر الدور 3 عبر الدور. من مركبات أساسية أيونية الربط، مروراً بمركبات جزيئية عملاقة في وسط الدور (المجموعة 4) عند السليكون. إلى أكاسيد حمضية بروابط مشتركة في جزيئات بسيطة من أكاسيد لا معدنية. أما أكسيد الألمنيوم (في المجموعة 3) فهو مذبذب. يظهر السلوك الحمضي والقلوي معاً.
- تتغير كلوريدات عناصر الدور 3 عبر الدور. من مركبات أيونية ذوابة في الماء إلى مركبات مشتركة تحلله مطلقاً أبخرة كلوريد الهيدروجين ومخلفة محلولاً حمضياً.

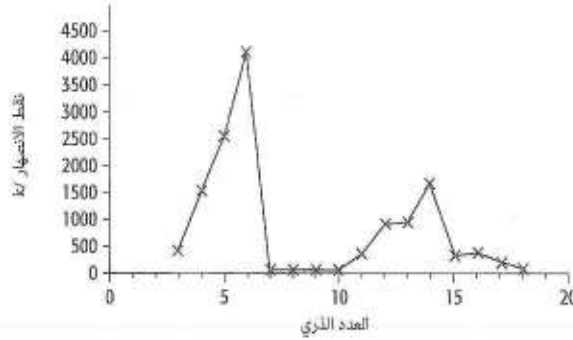
أسئلة نهاية الفصل

1. أ. أشرح ماذا يعني الحد : خاصية دورية .
ب. يظهر البياني كيف تتغير الخاصية الدورية عندما ترسم بدلالة العدد الذري لعناصر الدور 3 (صوديوم إلى أرجون) .



- أ. عيّن هذه الخاصية
أ. أشرح المنحنى الإجمالي عبر الدور.

2. يعرض البياني التالي تغير نقاط الانصهار بتغير العدد الذري في الدورين 2 و 3 .



- أ. فسر ماذا نعني بقولنا إن نقطة الانصهار خاصة دورية.
ب. اشرح التالي :
أ. نقطة انصهار السليكون أعلى منها للفسفور.
أ. نقطة انصهار الألمنيوم أعلى منها للصوديوم .

3. أ. i. صف كيف يتغير نصف القطر الذري عبر الدورين 2 و 3
ii. فسر هذا المنحى.

ب. أ. صف كيف يتغير نصف القطر الذري نزولاً في كل مجموعة في الجدول الدوري.
ii. فسر هذا المنحى.

4. أ. اشرح طبيعة حمض - أساس للمحاليل الناتجة من إضافة المواد التالية إلى الماء. استعن بالمعادلات لتوضيح إجابتك.

i. كلوريد الصوديوم

ii. ثلاثي أكسيد الكبريت

iii. أكسيد الصوديوم

iv. كلوريد الفسفور (V).

ب. أ. أكتب معادلة تفاعل المغنيزيوم مع الماء البارد.

ii. عين pH المحلول الناتج. فسر إجابتك.

ج. عند إضافة المغنيزيوم إلى الماء يحدث تفاعل شديد البطء. على العكس يتفاعل كلوريد الفسفور (III) (PCl_3) السائل بعنف مع الماء. ويتكون H_3PO_3 في المحلول.

i. أكتب معادلة تفاعل ثلاثي كلوريد الفسفور مع الماء مع ذكر الحال.

ii. ماهي pH المحلول المتوقعة ؟

iii. أذكر واحدة من الملاحظات التي قد يبدونها أحد الطلاب الذين يراقبون التفاعل.

11 النتروجين والكبريت

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

■ تفسير أن النتروجين غير تفاعلي (خامل) ووصف:

■ تشكيل أيون الأمونيوم وبنية

■ إزاحة الأمونيا من أملاحها

■ وصف طريقة هابر Haber في تصنيع الأمونيا من عناصره، بإعطاء شروط التشغيل المثلى، ومناقشة

الشروط كيميائياً بدلالة مبادئ الحركة والتوازنات (النظر

الفصلين الثامن والتاسع)

■ فهم الأهمية الصناعية للأمونيا ومركبات النتروجين

المشتقة من الأمونيا

■ فهم الآثار البيئية للاستعمال غير المضبوط

للأسمدة الأزوتية

■ فهم وجود أكاسيد النتروجين ونزعها الحفزي وشرح

ذلك

■ شرح سبب عدم أكاسيد النتروجين في الغلاف

الجوي من الملوثات، بما فيه دورها الحفزي في أكسدة

أكاسيد الكبريت

■ وصف تكون ثنائي أكسيد الكبريت في الغلاف

الجوي من احتراق الوقود الكربوناتي المحتوي على الكبريت

■ ذكر دور ثنائي أكسيد الكبريت في التسبب

بالأمطار الحمضية ووصف التبعات البيئية لها

■ ذكر التفاصيل الأساسية لعملية التماس في إنتاج

حمض الكبريت

■ فهم أهمية حمض الكبريت الصناعية

■ وصف استعمال ثنائي أكسيد الكبريت في حفظ

الأطعمة

1.11 غاز النتروجين

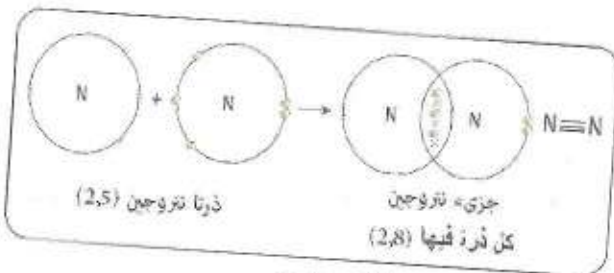
ينتمي النتروجين إلى المجموعة الخامسة في الجدول الدوري، وهو

عنصر لا معدني يشكل حوالي 78% من الغلاف الجوي. يوجد على

شكل جزيئي ثنائي الذرة N_2 ، والنتروجين هو

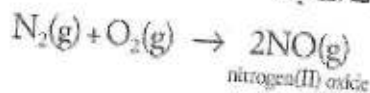


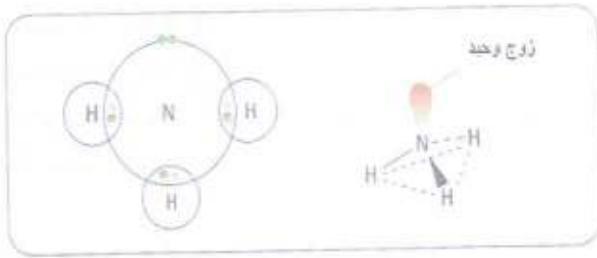
الشكل 1.11: يُضخ غاز النتروجين عادة أثناء تعبئة ناقلات النفط على الشواطئ لمنع حصول أي تماس بين النفط الخام وأكسجين الهواء وتشكيل مزيج انفجاري نتيجة ذلك داخل هذه الناقلات أثناء تعبئتها



الشكل 2.11: ارتباط جزيء النتروجين N_2 .

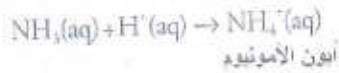
تعد الرابطة المشتركة الثلاثية من الروابط القوية جداً حيث تبلغ طاقة الرابطة 1000 كيلو جول/مول. من الصعب كسر هذه الرابطة لذا لا يتفاعل غاز النتروجين إلا تحت شروط قاسية. مثلاً، يتفاعل الأكسجين مع النتروجين في الهواء أثناء العواصف الرعدية فيؤمن البرق طاقة التنشيط اللازمة لحدوث هذا التفاعل (الشكل 3.11) وفق المعادلة التالية:



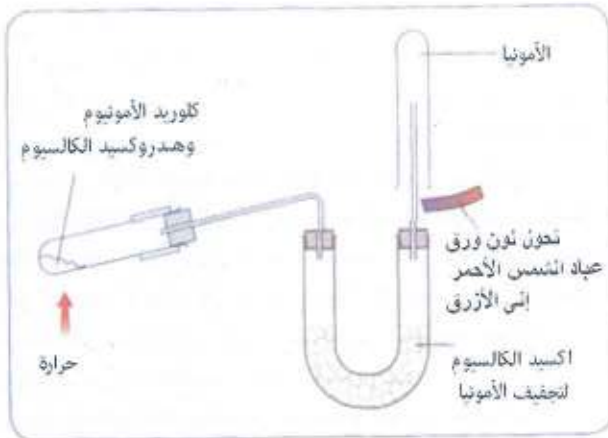
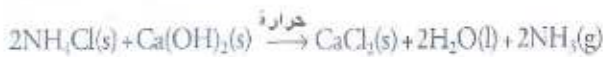


الشكل 4.11: مخطط نقطة - و تصالب بين الرّبط المشترك في الأمونيا وبينته الهرمية.

وتعلمت أيضاً أن الزوج الإلكتروني الوحيد في النتروجين يمكن منحه لأيون هيدروجين H^+ من حمض ما مشكلاً رابطة تساندية مشتركة (انظر الصفحة 54). يقوم الأمونيا بدور الأساس في هذا التفاعل لأنه يتلقى أيون هيدروجين:



تعد مركبات الأمونيوم من الأسمدة المهمة جداً. يزول النتروجين من التربة عند حصاد المحاصيل فتستبدل مركبات الأمونيوم هذا النتروجين. تشمل أملاح الأمونيوم كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ونترات الأمونيوم NH_4NO_3 وكبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$. عند تسخين أحد أملاح الأمونيوم السابقة مع مادة قلوية ينطلق غاز الأمونيا. وهي عادة الطريقة المتبعة في تحضير غاز الأمونيا مخبرياً (الشكل 5.11). يسخن عادة المزيج الصلب من كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الكالسيوم للحصول على غاز الأمونيا وفق التفاعل التالي:

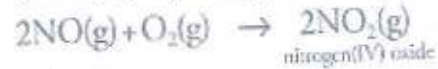


الشكل 5.11: تحضير غاز الأمونيا من ملح أمونيوم NH_4Cl و أساس $Ca(OH)_2$.

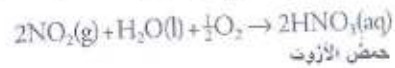


الشكل 3.11: تكون الأكاسيد الأزوتية عند لمعان البرق.

يخضع أكسيد النتروجين $NO(l)$ المتشكل لمزيد من الأكسدة بأكسجين الهواء معطياً غاز أكسيد النتروجين (IV) NO_2 وفق التفاعل التالي:



يذوب أكسيد النتروجين (IV) في قطرات الماء معطياً حمض الأزوت HNO_3 الذي يسقط على الأرض مع الأمطار. يشكل هذا جزءاً حيوياً من دورة النتروجين الطبيعية وفق التفاعل التالي:



يصل بهذه الطريقة النتروجين إلى التربة بشكل ذواب فتمتصه النباتات التي تصنع من أيونات النترات NO_3^- البروتينات الضرورية للنمو.

الحقيقة

يستفيد النبات من النتروجين في تصنيع الكلوروفيل والحموض الأمينية كالدنا والرنا (DNA, RNA). يمكن التعرف على النباتات التي تعاني من نقص النتروجين من توقف نموها واصفرار أوراقها.

2.11 الأمونيا ومركبات الأمونيوم

تعد الأمونيا من مركبات النتروجين المهمة. وهي عبارة عن غاز قلوي صيغته NH_3 . تخضر في الصناعة وبكميات كبيرة وفق طريقة هابر. ويوضح الشكل 4.11 الرّبط في الأمونيا. تعلمت سابقاً أن وجود زوج من الإلكترونات على ذرة النتروجين يسبب البنية الهرمية للأمونيا (الصفحة 57).

يستعمل هذا التفاعل أساساً للتأكد من مركب مجهول مع مادة قلووية وتنطلق الأم عباد الشمس الأحمر إلى الـ

اختبر معلوماتك

1. اشرح عدم فعالية :
b. اكتب المعادلة الكيميائية لتفاعل محلول الأمونيا مع :
c. اكتب المعادلة الكيميائية لتفاعل كبريتات الأمونيوم الصلبة.

طريقة هابر

تعرضنا لطريقة هابر سابقاً هذه الطريقة لاصطناع الأم على الشروط اللازمة لتح التوازن التالي:

$$\Delta H = -92 \text{ كيل جول مول}^{-1}$$

يؤخذ غاز النتروجين من الم الطبيعي (المتان) مع بخار الأجزاء الثقيلة في النفط

تأثير الضغط

يزداد مردود إنتاج الأمونيا ب اليمين معطياً 2 مول من النتروجين والهيدروجين علم صناعياً بين 2500 كيلو با يعادل (25-300 ضغطاً جبر العالي). ولكن ذلك لا يطب تؤدي الضغوط العالية إلى صناعة الخزانات والأنابيب باهظة الثمن. إضافة لهذا الضواغط اللازمة التي تد الطاقة الكبيرة اللازمة لـ

الحرارة التوفيقية هي نحو 450°C لتحقيق سرعة تفاعل مقبولة. يصل المردود التوازني لتشكيل ثلاثي أكسيد الكبريت عند الدرجة 450°C نحو 97%. وهذا المردود ممتاز جداً مقارنة مع مردود تحضير الأمونيا وفق طريقة هابر الذي لا يتجاوز 15%.

إذا عددت مولات الجزيئات الغازية على كلا طرفي المعادلة، فسترى أن التفاعل الأمامي مفضل بزيادة الضغط. و بما أن المردود يساوي 97% عند 450°C والضغط الجوي، يكتفي بزيادة طفيفة في الضغط. وهذا يوفر الطاقة التي كنا سنحتاجها لضغط الغازات إلى قيم عالية. لا يتجاوز الضغط المطبق 100 كيلو باسكال. والهدف الرئيسي لهذا الضغط المرتفع بعض الشيء هو لدفع الغازات عبر الأنابيب وخزانات التفاعل.

يستعمل أكسيد الفاناديوم الخماسي حفازاً حيث يوزع على شكل طبقات داخل وعاء التفاعل لزيادة مساحة السطح. يزيد الحفز سرعة التفاعل بتوفير سبيل بديل للتفاعل بطاقة تنشيط أقل. لا يؤثر الحفز في مردود ثلاثي أكسيد الكبريت. يكون التفاعل على السطح ناشراً للحرارة مما يسمح بتسخين الغازات، ثم تبرد إلى الدرجة 450°C مرة أخرى قبل إمرارها عبر الطبقة التي تلي الحفز. لأن زيادة درجة الحرارة سيؤدي إلى تخفيض مردود SO_3 .

المرحلة الثالثة

يجب أن يتحول في هذه المرحلة ثلاثي أكسيد الكبريت إلى حمض الكبريت. إن مجرد إضافة الماء إلى SO_3 ينتج عنه تفاعل عنيف يكون فيه حمض الكبريت بشكل ضباب دقيق يصعب تكثيفه. لذلك يضاف SO_3 إلى محلول حمض الكبريت المركز 98% و 2% ماء. يتفاعل ثلاثي أكسيد الكبريت بفعالية

مع الماء الموجود مشكلاً محلولاً أكثر الذي يحوي 99.5% (انظر الشكل 11



تبلغ نسبة تحويل SO_2 إلى SO_3 في الم ما تبقى من SO_2 بالتسرب إلى الجو لا الحمضية، لذلك تزود المداخن التي تط الجو «بغسالات» تحتوي على قلووي، مثل هيدروكسيدات، حيث يقوم القلووي بتـ SO_2 غير المتحول.

استعملات حمض الكبريت

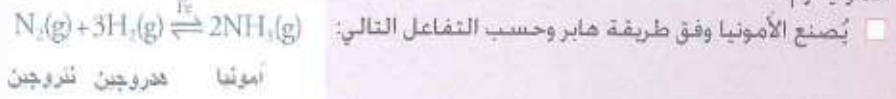
مثله كممثل حمض الأزوت، يُستعمل الأسمدة والمنظفات والدهانات والأصباغ في العديد من المواد الكيميائية واللواص السيارات ودباغة الجلود وتنظيف الأسـ

اختبر معلوماتك

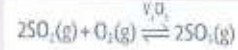
5. اشرح لماذا تستعمل درجة الحرارة المناس؟
b. اشرح لماذا لا تستعمل الضغوط المناس؟
c. ما هو الحفز المستعمل في طريقة هابر؟
d. كيف يمكن للحفز المستعمل أن يوف في طريقة التماس؟

الخلاصة

- النيتروجين غاز غير تفاعلي بسبب الطاقة العالية للرابطة الثلاثية بين ذرتين منه.
- يعد الأمونيا من مركبات النيتروجين الشائعة. ويقوم الأمونيا بدور الأساس ويكسب أيون هيدروجين لتشكيل أيون الأمونيوم.



- الشروط النموذجية في طريقة هابر: درجة الحرارة 450°C والضغط 200 جو وحفاز من الحديد.
- يستعمل معظم الأمونيا المحضرة في تصنيع أملاح الأمونيوم للأسمدة.
- نتيجة الأمطار يحدث توصيل الزيادة من الأسمدة من التربة إلى الأنهار والبحيرات، متسببة بظاهرة «التطحلب» فتقتل بذلك الحياة المائية.
- يمكن استخراج عنصر الكبريت من المناجم لاستعماله كمادة أولية في تصنيع حمض الكبريت وفق طريقة التماس.
- يُحرق الكبريت للحصول على غاز SO_2 ثنائي أكسيد الكبريت (غاز سام هو المسبب الرئيسي للأمطار الحمضية، كما يُستعمل محلول ثنائي أكسيد الكبريت في حفظ العديد من المنتجات الغذائية).
- يجري طريقة التماس عند حوالي 450°C وفق التفاعل التالي بوجود حفاز من خماسي أكسيد الفاناديوم.



- يستعمل غاز ثلاثي أكسيد الكبريت في تصنيع حمض الكبريت المركز، H_2SO_4 .

أسئلة نهاية الفصل

1. يُصنع الأمونيا وفق طريقة هابر

أ. ما هي صيغة الأمونيا

ب. اكتب معادلة تكوّن الأمونيا وفق طريقة هابر

ج. ما هي درجة الحرارة والضغط والحفاز المستعملة في طريقة هابر

د. اشرح درجة الحرارة المستعملة في طريقة هابر

هـ. اشرح الضغط المستخدم في طريقة هابر

و. اذكر ثلاثة استعمالات للأمونيا

ز. اذكر صيغ أملاح الأمونيوم التالية:

أ. كلوريد الأمونيوم

ii. نترات الأمونيوم

iii. كبريتات الأمونيوم

ح. يتفاعل كلوريد الأمونيوم مع هيدروكسيد الكالسيوم بالتسخين لإعطاء غاز الأمونيا.

أ. هل يستعمل هذا التفاعل المواد الصلبة أم المذابة؟

ii. اكتب المعادلة الكيميائية الموزنة لهذا التفاعل.

2. يصل التفاعل التالي



للتوازن الديناميكي. فالتفاعل المباشر ناشئ للحرارة ويحفز بخماسي أكسيد الفاناديوم V_2O_5 . أعطيت وعاء تفاعل يحوي على غازات التفاعل الثلاثة المطلوب.

أ. ماذا يحدث لموضع التوازن إذا:

- أضيفت زيادة من الأكسجين إلى وعاء التفاعل؟
- أزيلت بعضاً من ثنائي أكسيد الكبريت من وعاء التفاعل؟
- خُفض الضغط داخل الوعاء؟
- أضيف مزيد من خماسي أكسيد الفاناديوم؟
- زيدت درجة الحرارة في الوعاء؟

ب. أذكر درجة الحرارة المستعملة في طريقة التماس

- أشرح لماذا يكون الضغط المختار في طريقة هابر أعلى بالكاد من الضغط الجوي.
- أذكر ثلاثة استعمالات لحمض الكبريت.
- لماذا من المهم أن يحرق أقل ما يمكن من ثنائي أكسيد الكبريت إلى الجو وفق طريقة التماس؟
- أشرح مع المعادلات الموازنة كيف يدخل ثنائي أكسيد الكبريت إلى الغلاف الجوي من محطات وقود احتراق الفحم.

12 مقدمة في الكيمياء العضوية

الخصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- تفسير واستعمال التسمية والصيغة العامة والصيغة المنشورة للأصناف التالية من المركبات:
 - _ الألكانات و الألكينات
 - _ هالوجينات الألكانات
 - _ الأغوال بما فيها الأغوال الأولية والثانوية والثالثية
 - _ الألكهيدات والكتونات
 - _ الحموض الكربوكسيلية والإسترات
 - _ الأمينات (وخصوصاً الأولية) والنتريلات
- (من المتوقع أن يقوم الطالب بتمييز شكل حلقة البنزن عند وجودها في المركبات العضوية. تفسير التسميات التالية ذات الصلة بالنتفاعلات العضوية واستعمالها:
 - _ الزمرة الوظيفية
 - _ انشطار التحلل المتجانس والتحلل المتغاير للرابطة
 - _ الجذور الحرة، المبادرة، التغفل، الإنهاء
 - _ النكلوفيل والإلكتروليفيل

- _ تفاعلات الإضافة والاستبدال والحذف والحلمهة
- _ الأكسدة والإرجاع
- (في معادلات تفاعلات الأكسدة والإرجاع العضوية. يُقبل الرمزان [O] للأكسدة و[H] للإرجاع.)
- وصف أشكال جزيئات الإثن والإثن والثنوي بشكل الجزيئات الأخرى ذات الصلة.
- وصف أشكال جزيئات الإثن والإثن بدلالة الروابط سيغما σ والروابط باي π بين ذرتي كربون-كربون
- وصف التصاوغ البنيوي
- وصف المصاوغات المقرون والمفروق في الألكينات وشرح منشئها بدلالة الدوران المقيد بسبب وجود الروابط باي π .
- شرح معنى المركز الكيرالي (المراكز التخيلية) المؤدية للمصاوغات الضوئية
- استنتاج المصاوغات الممكنة لجزيء عضوي صيغته الجزيئية معلومة
- تعيين المراكز الكيرالية والمصاوغات مقرون ومفروق للممكنة لجزيء صيغته البنيوية معلومة.

1.12 مقدمة

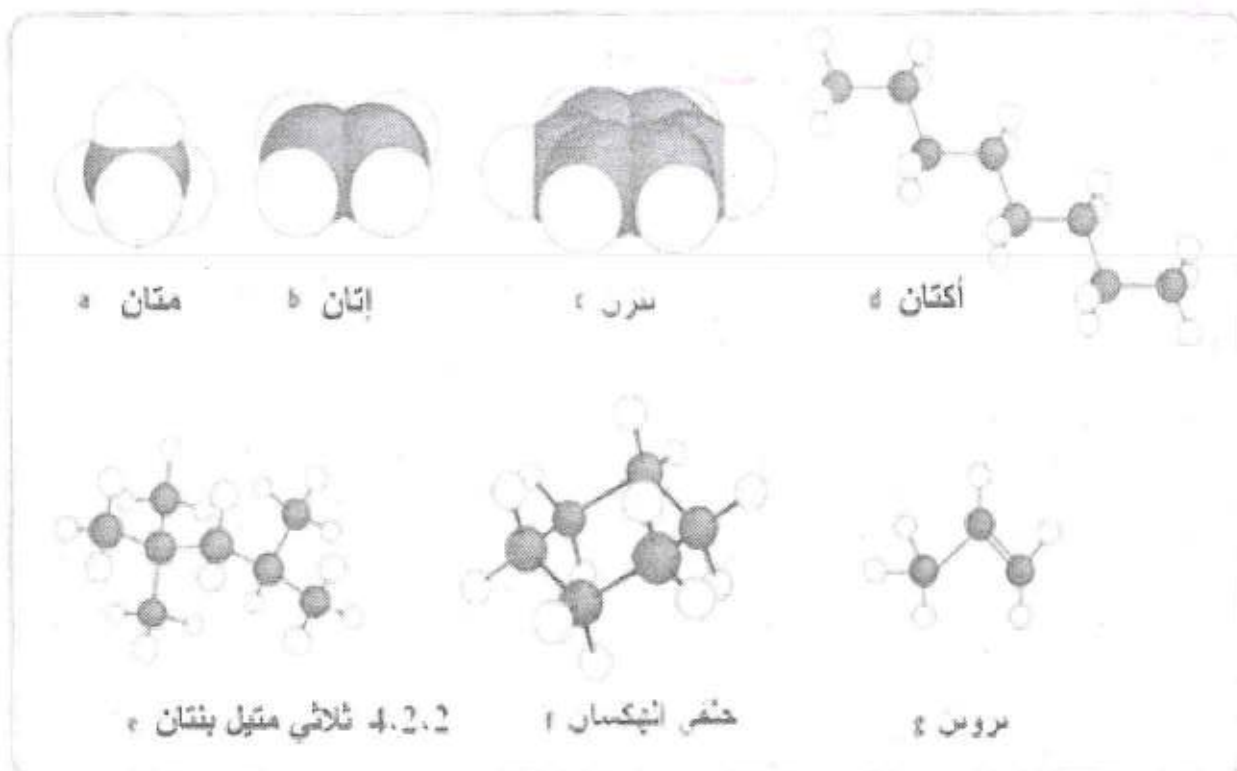
تعد المركبات العضوية الأساس في تشكيل الكائنات الحية (الشكل 1.12)، وتحتوي جميع المركبات العضوية ذرات الكربون التي تمثل العمود الفقري فيها. بدءاً من البروتينات في العضلات مروراً بالأنزيمات وحتى الدنا DNA المحدد لميزاتنا وخصائصنا.

ليست جميع مركبات الكربون مصنفة على أنها مركبات عضوية. تُصنف مركبات أكاسيد الكربون والكربونات وأيونات كربونات الهيدروجين على أنها مركبات لاعضوية.

يبين الشكل 2.12 نوعين من التمثيل الثلاثي الأبعاد لبعض المركبات العضوية المختارة. تدعى هذه المركبات **الهيدروكربونات** وتحتوي فقط ذرات الكربون والهيدروجين.



الشكل 1.12 تتكون كل الأشياء الحية من ذرات مرتبطة بروابط مشتركة تشكل جزيئات من المركبات العضوية. تعتمد جميع هذه الجزيئات على مركبات الكربون. تتطلب تعقيدات الحياة مجموعة كبيرة ومتنوعة من المركبات. هناك إمكانية التنوع الكبير من المركبات العضوية إذ يمكن لكل ذرة كربون الارتباط بذرات كربون أخرى لتشكيل السلاسل والحلقات. ترتبط تلك السلاسل والحلقات غالباً بذرات أخرى كالهيدروجين والأكسجين والنيتروجين. مما يفسر سبب وجود الملايين من المركبات العضوية المختلفة.



الشكل 2.12 أمثلة من مركبات الهيدروكربون متنوعة . يستعمل الكيميائيون نماذج تمثيل عديدة لأغراض مختلفة. نستعمل ألوان مختلفة لتمثيل الذرات كما في الجدول 1.12. تعتمد النماذج من a-c التمثيل الكروي للمركبات الهيدروكربونية في الفراغ؛ يظهر الخيز الذي تشغله الذرات والإلكترونات المحيطة بها. بينما تمثل النماذج من d-g مركبات الهيدروكربون بطريقة الكرة-العود، والتي يظهر فيها بوضوح الروابط بين الذرات.

للحقيقة

ثمة ما يزيد على 4 ملايين مركب عضوي معروف الآن مع إنتاج ما يزيد على 10000 مركب جديد يقوم بتصنيعها الباحثون الكيميائيون سنوياً.

2.12 تمثيل الجزئيات العضوية

نستطيع تمثيل الجزئيات العضوية بصيغ عديدة مختلفة.

تعطينا **الصيغة التجريبية** التفاصيل الأقل كما تعطينا النسبة الأبسط للذرات المختلفة الموجودة في الجزيء. مثلاً، للبروبين propene الصيغة التجريبية التالية CH_2 أي أن عدد ذرات الهيدروجين هو ضعفاً عدد ذرات الكربون. يمكن حساب هذا من المعطيات التجريبية عن كتلة كل عنصر وبالتالي على عدد مولات كل عنصر في عينة من المركب.

اللون	الغمامة الذرية/الإلكترونية
أبيض	الهيدروجين
رمادي غامق	الكربون
أحمر	الأكسجين
أزرق	النيتروجين
أصفر-أخضر	الفلور
أخضر	الكلور
بنّي-برتقالي	البروم
بنّي	الفسفور
بنفسجي	اليود
أصفر شاحب	الكبريت
أصفر براق	البور
زهري	غمامات الأزواج الإلكترونية الوحيدة
أخضر	غمامات إلكترونات الرابطة π

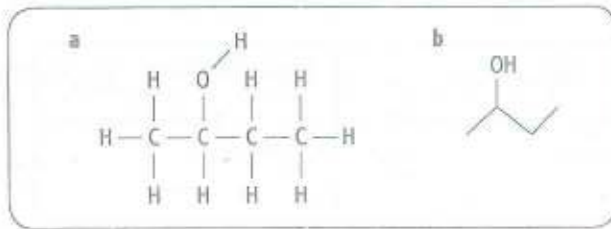
الجدول 1.12 الألوان المستعملة في النمذجة الجزيئية في هذا النص.

يمكن أن تمثل الصيغة المنشورة بصيغة أخرى تدعى **الصيغة الهيكلية** حيث تظهر فيها جميع الروابط بدون ذرات الهيدروجين والكربون كما تظهر روابط الكربون مع ذرات الكربون الأخرى. يمثل الشكل 4.12 البنية الهيكلية للبروبين.



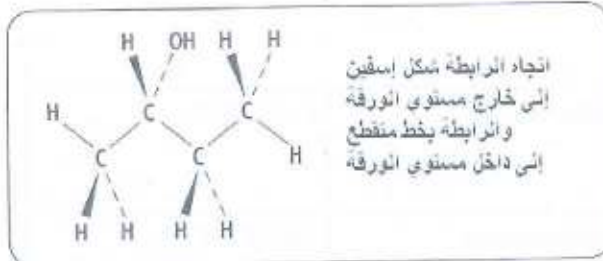
الشكل 4.12 صيغة البروبين الهيكلية.

تظهر جميع الذرات الأخرى باستثناء الكربون والهيدروجين في الصيغة الهيكلية للجزء العضوي. لاحظ في الصيغة المنشورة والهيكلية للكحول المسمى بوتان-2- أول في الشكل 5.12. ظهور ذرة الهيدروجين في المجموعة OH في الصيغة الهيكلية.



الشكل 5.12 الصيغة المنشورة (a) والصيغة الهيكلية (b) للكحول المسمى بوتان-2- أول.

يمكن للخط «المنعرج» في سلسلة الكربون المبين في الصيغة الهيكلية أن يظهر في التمثيل الثلاثي الأبعاد للهدروكربونات في الشكل 2.12. يمكن أن تطلع فيما بعد في هذا الفصل على مزيد من الصيغ المنشورة الثلاثية الأبعاد عند النظر في فقرة المصاوغات الضوئية (انظر الصفحة 195). يمثل الشكل 6.12 صيغة بوتان-2- أول المنشورة الثلاثية الأبعاد.



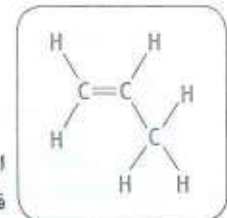
الشكل 6.12 صيغة بوتان-2- أول المنشورة الثلاثية الأبعاد.

تعطي **الصيغة الجزئية** عدد الذرات الفعلي لكل ذرة في الجزيء. للوصول لتلك الصيغة لا بد من معرفة الكتلة الجزئية النسبية للمركب. مثلاً، تبلغ الكتلة الجزئية النسبية للبروبين 42. كما ذكرنا سابقاً، الصيغة التجريبية للبروبين هي CH_2 وبالتالي الكتلة النسبية لمجموعة الذرات هذه تساوي 14 ($\text{C}=12, 2\text{H}=2$). بتقسيم الكتلة الجزئية للبروبين 42 على 14 تكون النتيجة مساوية 3 أي: $42/14=3$ وبالتالي يجب حساب جداء عدد الذرات في الصيغة التجريبية بثلاثة أي $(\text{CH}_2 \times 3)$ للوصول للصيغة الجملية للبروبين وهي C_3H_6 .

اختبر معلوماتك

1 يحتوي مركب عضوي ذرات الكربون والهيدروجين والأكسجين وله الصيغة التجريبية CH_2O كما أن الكتلة الجزئية النسبية لهذا المركب 60. عين الصيغة الجملية لهذا المركب العضوي؟

يمكن للكيميائيين إعطاء مزيد من التفاصيل عن الجزيء بإعطاء **صيغته البنوية** وتدلنا هذه الصيغة على الذرات المرتبطة بكل ذرة كربون في الجزيء. إن صيغة البروبين البنوية هي $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. وتدلنا هذه الصيغة على عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بكل ذرة كربون. وأن ثمة ذرتا كربون في الجزئية تصل بينهما رابطة مزدوجة. تظهر الروابط كربون-كربون المزدوجة في الصيغة البنوية. أما في **الصيغة المنشورة** فتظهر الروابط كلها. ويمكن النظر إلى هذه الطريقة في التمثيل على أنها نموذج ثنائي البعد أو نسخة مبسطة من نموذج الكرة-العود في الشكل 2.12. يعرض الشكل 3.12 الصيغة المنشورة للبروبين.



الشكل 3.12 صيغة البروبين المنشورة تبدو فيها كل الروابط في الجزيء.

اختبر معلوماتك

2 ارسم الصيغة المنشورة لكل من :

a الإثن ذي الصيغة الجملية C_2H_4

b البروبان ذي الصيغة الجملية C_3H_8

اختبر معلوماتك

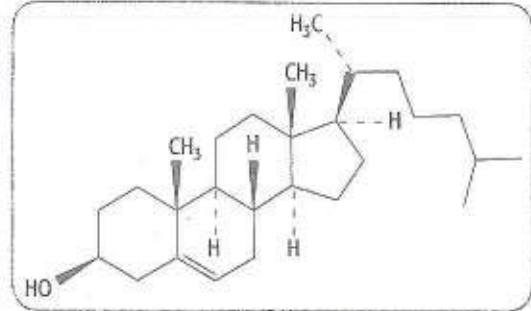
- 3
a ارسم الصيغة البنائية الهيكلية الذي يمتلك سلسلة خطية، وصيغته الجزيئية C_5H_{12}
b ارسم الصيغ البنائية للجزيئات في الشكل 2.12 (لجزيئات في d, e, f).

3.12 الزمر الوظيفية

ثمة أصناف عديدة من المركبات العضوية ذكر بعض منها في الجدول 2.12. تتألف كل المركبات، ضمن الصنف الواحد، من جزيئات تحوي ذرة بعينها، أو مجموعة ذرات، تدعى **زمرة وظيفية**. لكل صنف مختلف من هذه المركبات زمرة وظيفية مختلفة. تعين الزمرة الوظيفية

الحقيقة

من المفيد الربط بين الصيغتين البنوية والهيكلية وهذا ما يقوم به الكيميائيون أحياناً عند تمثيل الجزيئات المعقدة. يظهر مثلاً في الشكل 7.12 جزيء الكوليستيرول.

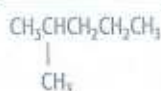


الشكل 7.12 طريقة مفيدة للربط بين الصيغتين الهيكلية والبنوية.

صيغة المثال البنوية	الاسم	الصيغة العامة	بنية الزمرة الوظيفية
$CH_2=CH_2$	إثن	ethene	C_nH_{2n} ألكينات $C=C$
	بنزن	benzene	C_6H_6 أرينات
CH_3Cl	كلور الميثان	chloromethane	$C_nH_{2n+1}X$ هالوجينات الألكانات حيث $X = F, Cl, Br, I$
CH_3OH	ميتانول	methanol	$C_nH_{2n+1}OH$ الأحوال $-OH$
CH_3CHO	إيثانل	ethanal	CH_3CHO الألدهيدات
CH_3COCH_3	بروبانون	propanone	CH_3COCH_3 الكيتونات
CH_3COOH	حمض الإيثانويك	ethanoic acid	CH_3COOH الحموض الكربوكسيلية
$CH_3COOC_2H_5$	إيثانوات الإيثيل	ethyl ethanoate	$CH_3COOC_2H_5$ الإسترات
CH_3NH_2	ميتيل أمين	methylamine	CH_3NH_2 الأمينات $-NH_2$
CH_3CN	إيثان نتريل	ethanenitrile	CH_3CN النتريلات $-C\equiv N$

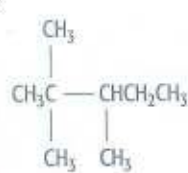
الجدول 2.12 بعض الزمر الوظيفية الشائعة.

الشكل 8.12 يسمى هذا المركب
2-مethyl بنتان وليس 4-مethyl بنتان.



لاحظ أن سلسلة الهيدروكربون الجانبية تسمى بإضافة *yl* إلى بادئة الألكان النظامي. هي في هذه الحال زمرة ميثيل. يدعى هذا النوع من الزمر زمرة ألكيل. وإذا كان ثمة أكثر من سلسلة ألكان جانبية أو زمرة وظيفية من النوع نفسه دللنا على ذلك العدد باستخدام ثنائي أو ثلاثي أو رباعي (حسب العدد) أمام الاسم. في الشكل 9.12 مثال ذلك.

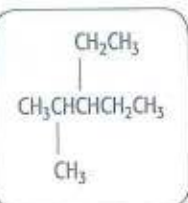
الشكل 9.12 يسمى المركب 3.2.2- ثلاثي
ميثيل بنتان.



لاحظ أن الأرقام تفرق عن بعضها البعض بفواصل وأن الأرقام تفصل عن الكلمات بـ (-).

إذا كان ثمة سلاسل ألكيلية جانبية لدينا جذور ألكيلية مختلفة. تُرتب بالاسم وفق تسلسل الأبجدية الإنكليزية كما في المثال في الشكل 10.12.

الشكل 10.12 يسمى هذا المركب 3-إيثيل-
2-مethyl بنتان.



اختبر معلوماتك

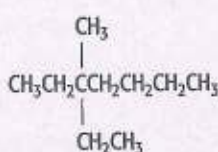
a أرسم الصيغة المنشورة لكل من:

i. 2-مethyl بوتان

ii. 5.3-ثنائي إيثيل هبتان

iii. 6.4.2-ثلاثي ميثيل أوكتان

b ما هو اسم المركب التالي؟



الخواص الكيميائية المميزة للمركبات التي تمتلك تلك الزمرة الوظيفية النوعية. تمثل الرابطة المزدوجة $\text{C}=\text{C}$ في الألكينات الزمرة الوظيفية. أما في الحموض الكربوكسيلية فالزمرة الوظيفية هي COOH .

يظهر في الجدول 2.12 الصيغة العامة لكل صنف من المركبات. نستطيع باستبدال عدد بالحرف *n* في الصيغة العامة التوصل إلى الصيغة الجزيئية للمركب المعين الذي يحوي تلك الزمرة الوظيفية. جذر الملاحظة أن هذه الصيغة المقترحة تفترض وجود مجموعة وظيفية واحدة فقط في الجزيء.

4.12 تسمية المركبات العضوية

للكيميائيين نظام موحد في تسمية المركبات العضوية يمكن تطبيقه بانتظام على الدوام. بذلك يتحقق تواصل جيد بين الكيميائيين عندما يتعلق الأمر بالحديث عن المركبات العضوية. يكون صنف الهيدروكربون المسمى الألكانات الأساس في نظام التسمية. يشير بادئة كل اسم إلى عدد ذرات الكربون في السلسلة الأطول في جزيئة واحدة من جزيئات المركب. يُبين الجدول 3.12 أسماء مركبات الألكانات العشر الأولى والبادئات المستعملة في تسمية الجزيئات الأخرى. يشار إلى موقع السلسلة الجانبية أو الزمر الوظيفية بترقيم ذرات الكربون في السلسلة الأطول. يبدأ الترقيم من النهاية بحيث تكون معها أرقام الاستبدالات أصغر ما يمكن (الشكل 8.12).

البادئة المستعملة في التسمية	اسم الألكان	الصيغة الجزيئية لسلسلة الألكان المستقيمة	عدد ذرات الكربون
ميث	ميثان	CH_4	1
إيث	إيثان	C_2H_6	2
بروب	بروبان	C_3H_8	3
بوت	بوتان	C_4H_{10}	4
بنت	بنتان	C_5H_{12}	5
هكس	هكسان	C_6H_{14}	6
هبت	هبتان	C_7H_{16}	7
أكت	أكتان	C_8H_{18}	8
نون	نونان	C_9H_{20}	9
ديك	ديكان	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	10

الجدول 3.12 البادئات المستعملة في تسمية المركبات العضوية البسيطة الحاوية سلسلة هيدروكربون.

5.12 الربط في الجزئيات

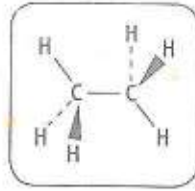
العضوية

يمكن تفسير شكل الجزئيات المتشكلة ومقدرة ذرة الكربون على الارتباط بذرات كربون أخرى. بالنظر عن كُثْب في كيفية الربط الحاصل.

الروابط سيغما (σ) Bonds

يوجد ستة إلكترونات في كل ذرة كربون بتشكيلها الإلكتروني: $1s^2 2s^2 2p^2$. يعني هذا وجود أربعة إلكترونات في الطبقة السطحية. يمكن يتكوين أربع **روابط أحادية مشتركة** مع أربع ذرات كربون أخرى أن تكسب ذرة الكربون أربعة إلكترونات وتحقق التركيب الإلكتروني لغاز النيون النبيل. تُعرف هذه الروابط الأحادية **المشتركة باسم الروابط سيغما σ**.

يوجد الزوج الإلكتروني في الرابطة سيغما في منطقة من الفراغ (على شكل فلق) بين نواتي الذرتين المتشاركيتين بالإلكترونات. يحدث الترابط بين ذرة وأخرى بالتجانب بين الإلكترونات السالبة الشحنة مع النوى الموجبة الشحنة (انظر الصفحة 58). تشكل كل ذرة كربون، في الكثير من المركبات العضوية، أربع روابط من النوع سيغما. تتنافر أزواج الرابطة الإلكترونية الأربعة فيما بينها، مشكلة بنية رباعي الوجوه حتى تكون أبعد ما يمكن عن بعضها البعض. وتبلغ زاوية الربط في رباعي الوجوه 109.5° (انظر الصفحة 57). يبين الشكل 13.12 شكل جزئي الإثنان.



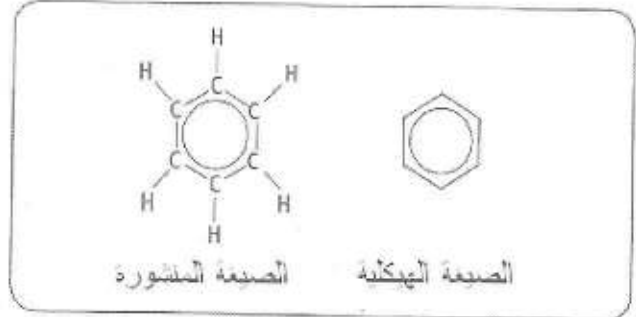
الشكل 13.12 تقارب زوايا الربط من 109.5° في جزئي الإثنان.

الروابط باي (π) Bonds

يمكن للكربون في الجزئيات العضوية تشكيل روابط مزدوجة بين ذراته. بالإضافة لتشكيل الروابط الأحادية، تصادف الرابطة المزدوجة في الألكينات كما في الإثن. تتكون الرابطة المضاعفة من رابطة سيغما **رابطة باي**. تشكل كل ذرة كربون حولها رابطة مزدوجة ثلاث روابط من النوع سيغما. وبالتالي يتبقى في كل ذرة كربون إلكترون إضافي خارجي في المدار $2p$. وعندما يتداخل هذان المداران تتشكل الرابطة π . يوضح الشكل 14.12 كيفية تشكيل الرابطة π في جزئي الإثن. تكون الفلقتان المكونتان للرابطة π فوق مستوى الذرات وحتي في جزئي الإثن.

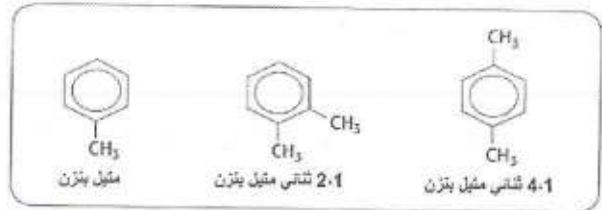
رأينا في الجدول 2.12 أسماء المركبات ذات الزمر الوظيفية الشائعة. يُطبق أيضاً نظام الترقيم للدلالة على موقع الزمرة الوظيفية في الجزيء. لا حاجة للترقيم عندما تكون الزمرة الوظيفية في نهاية السلسلة. من أمثلة ذلك الحموض الكربوكسيلية مثل حمض البوتانويك والألدهيدات مثل البنزئال.

بالإضافة للزمر الألكيلية، يجب تمييز الزمر العطرية. تحتوي المركبات العطرية على حلقة بنزن واحدة على الأقل. يوجد في البنزن ست ذرات من الكربون مرتبة على شكل حلقة سداسية ومرتبطة بكل ذرة كربون فيها ذرة هيدروجين واحدة. يبين الشكل 11.12 الصيغتين المنشورة والهيكلية للبنزن.



الشكل 11.12 طريقتان في تمثيل البنزن.

لا حاجة للترقيم عند التسمية في حال وجود زمرة ألكيل واحدة مرتبطة بحلقة البنزن لأن جميع ذرات الكربون الست في الحلقة متكافئة. أما في حال وجود أكثر من زمرة مرتبطة فلا بد من الإشارة إلى مكانها في الحلقة كما يوضح ذلك في الشكل 12.12.



الشكل 12.12 تسمية المركبات العطرية.

اختبر معلوماتك

- 5 ارسم الصيغة البنوية لكل من:
 - a. بروبييل البنزن
 - b. 1-إثيل-4-مثيل البنزن
 - c. 5,3,1-ثلاثي إثيل البنزن.

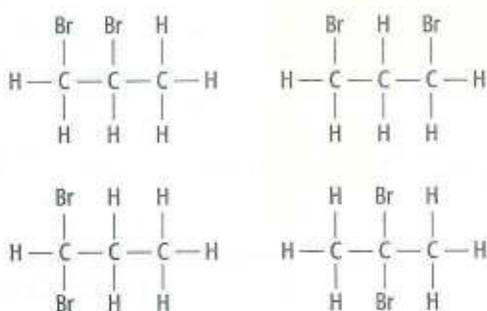
للمصاوغات البنوية الصيغة الجزيئية نفسها لكنها تختلف بالصيغة البنوية

يوجد ثلاثة أنواع من التضاوغ البنوي:

1. تضاوغ موضعي
2. تضاوغ الزمرة الوظيفية
3. تضاوغ سلسلي

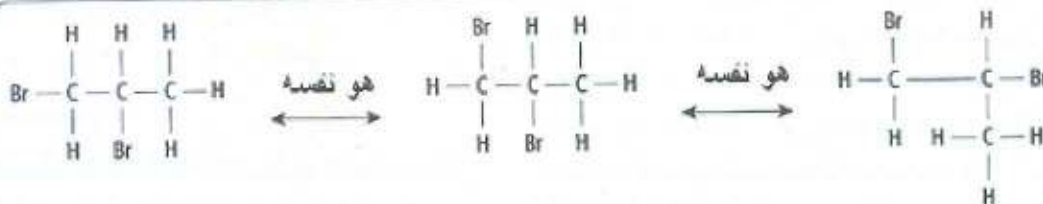
التضاوغ الموضعي

يتغير في التضاوغ الموضعي مكان الزمرة الوظيفية بين مصاوغ وآخر. مثلاً، للمركب الذي صيغته الجملية $C_3H_6Br_2$ أربعة مصاوغات محتملة كما هو موضح في الشكل 15.12.

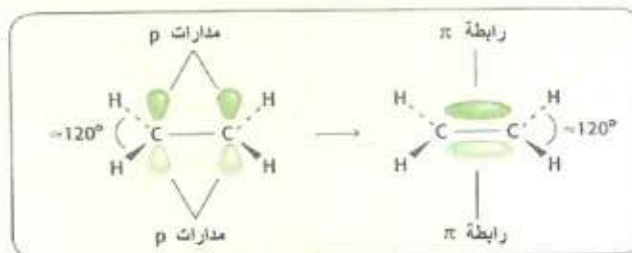


الشكل 15.12 التضاوغ الموضعي.

يجب عند رسم الصيغة البنوية والمنشورة للمصاوغات المختلفة الانتباه إلى تجنب تكرار البنية نفسها. تذكر وجود دوران حر حول الرابطة كربون-كربون الأحادية. الجزئيات الثلاث جميعاً، المبينة في الشكل 16.12 هي جميعاً المركب 1,2-ثنائي بروم البروبان وليس ثلاثة مصاوغات مختلفة للصيغة الجملية $C_3H_6Br_2$.



الشكل 16.12 يوجد العديد من الطرائق في تمثيل الجزئية نفسها بسبب الدوران الحر حول الرابطة الأحادية C-C.



الشكل 14.12 ينتج عن تداخل مدارات p تشكيل الرابطة π . جزئي الإثن بنية مستوية. إذ تقع جميع ذرات الكربون والهيدروجين في مستو واحد.

ما يؤدي إلى تداخل أعظمي بين مدارات P. تحاط كل ذرة من ذرات الكربون المشاركة في الرابطة المزدوجة بثلاثة أزواج من الإلكترونات في الروابط سيجما σ ، وهي جميعاً تقع في مستوي الجزئي وتتنافر فيما بينها لتعطي زوايا رابطة قدرها 120° . يمكنك الاستزادة عن الحال الخاصة للرابطة π في البنزن في الصفحة 301.

اختبر معلوماتك

ارسم بنية ثلاثية الأبعاد لكل من:

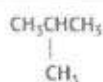
- المروبان
- البروبن

6.12 التضاوغ البنوي

رأينا سابقاً كيف تُعطينا الصيغة الجزيئية للمركب معلومات حول عدد الذرات وأنواعها في جزئي واحد من المركب. ومع ذلك، هناك طرائق مختلفة لترتيب الذرات في أي صيغة جزئية. يعني هذا تشكل جزئيات مختلفة ذات بني مختلفة. ينتج عنها مركبات مختلفة. تدعى هذه المركبات ذات الصيغة الجزيئية نفسها لكنها مختلفة في صيغتها البنوية بالمصاوغات البنوية.



بوتان



مethyl بروبين

الشكل 13.18 تصاوغ سلسلي

اختبر معلوماتك

- 7
a. سمّ التصاوغات الأربعة في الشكل 15.12
b. ارسم الصيغة المنشورة وسمّ مصاوغ $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ البنيوي

اختبر معلوماتك

9 ارسم الصيغة المنشورة وسمّ مصاوغات الـ C_5H_{12}

تصاوغ الزمرة الوظيفية

في تصاوغ الزمرة الوظيفية يوجد زمرة وظيفية مختلفة. مثلاً، من الصيغة المجملية $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ يمكن رسم متصاوغين غول وإيتر معاً (الشكل 17.12).

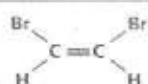
7.12 التصاوغ الفراغي

تحتوي جزيئات المركبات في **التصاوغ الفراغي** على العدد نفسه من الذرات ولكن بترتيب مختلف في الفراغ. يوجد نوعان من التصاوغ الفراغي:

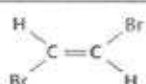
- 1 التصاوغ سيس-ترانس (مقرون ومفروق)
- 2 التصاوغ الضوئي

التصاوغ مقرون-مفروق

على عكس الرابطة الأحادية بين ذرتي كربون C-C، ليس هناك دوران حر حول الرابطة المزدوجة بين ذرتي كربون C=C وهذا يؤدي إلى احتمال وجود نوع مختلف من التصاوغ في المركبات العضوية غير المشبعة. يعطي الشكل 19.12 مثال ذلك.



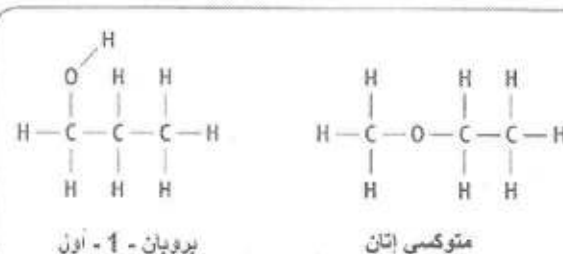
2-1 ثنائي بروم الإثن المقرون



2-2 ثنائي بروم الإثن المفروق

الشكل 19.12 التصاوغ مقرون-مفروق

نجد في مركب مقرون-1,2- ثنائي بروم الإثن أن ذرتي البروم بقيتا في الطرف نفسه من الرابطة المزدوجة، من جهة أخرى، نجد في المركب مفروق-1,2- ثنائي بروم الإثن أن ذرتي البروم توضعتا على طرفي الرابطة المزدوجة. نلاحظ في المصاوغين وجود ترتيب مختلف للذرات في الفراغ وبالتالي هما مركبان مختلفان الواحد عن الآخر. ولهما بالتالي خواص كيميائية وفيزيائية مختلفة. وحيثما كان هناك مركبات غير مشبعة ذات بني كتلك التي في الشكل 2.12 كان هناك تصاوغ مقرون-مفروق.



الشكل 17.12 تصاوغ الزمرة الوظيفية

لهذين المتصاوغين زمرة وظيفية مختلفة وبالتالي لهما خواص كيميائية مختلفة جداً.

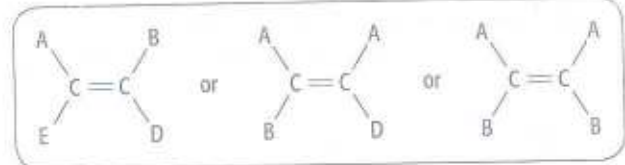
اختبر معلوماتك

- 8
a. ارسم الصيغة المنشورة وسمّ مصاوغات الزمرة الوظيفية لـ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ وذلك في حال أنه:
i. الدهيد
ii. كيتون
b. ارسم الصيغة المنشورة وسمّ مصاوغاً لـ $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ يمكن استعماله مثال التصاوغ الموضعي لأحد المصاوغات في الشكل 17.12.

التصاوغ السلسلي

تختلف المصاوغات السلسلية في بنية «هيكلها» الكربوني. مثلاً، يعد البوتان ومثيل البروبان من المصاوغات السلسلية. حيث يكون لكليهما الصيغة المجملية C_4H_{10} (الشكل 13.18).

هذا الضوء غير المستقطب عبر مقطب فإنه يتحول إلى ضوء مستقطب ويهتز في مستو واحد فقط. سيدور زوج من المتساوغة الضوئية مستو الضوء المستقطب بالمقدار نفسه لكن إلى جهتين متعاكستين. أحدهما يدور الضوء المستقطب مع عقارب الساعة و الآخر عكس عقارب الساعة.



الشكل 10.12 يمكن أن تنتج هذه الترتيبات الثلاثة تصاوغ مقرون-مفروق بسبب وجود الدوران المقيد حول الرابطة المزدوجة.

اختبر معلوماتك

11 يُبدي الجزيء CHBrClF تصاوغاً ضوئياً. ارسم الصيغة المنشورة الثلاثية الأبعاد للمصاوغين الضوئيين للجزيء المذكور.

اختبر معلوماتك

10 ارسم الصيغة المنشورة وسمّ المصاوغين مقرون-مفروق للـ 2-ن.

8.12 آليات التفاعلات

العضوية

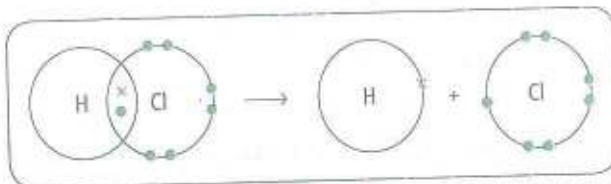
تبين للكيميائيين أنه من المفيد شرح التفاعلات العضوية بتلخيص إجمالي التفاعل بسلسلة من الخطوات تسمى آلية التفاعل. مثل جميع التفاعلات الكيميائية، تتضمن التفاعلات العضوية كسر وتشكيل روابط كيميائية. يوجد طريقتان لكسر الرابطة المشتركة.

• انشطار خلل متجانس

• انشطار خلل غير متجانس

انشطار التحلل المتجانس

تنكسر الرابطة في هذا النوع من الانشطار بشكل متناظر بحيث تأخذ كل ذرة على طرفي الرابطة المشتركة إلكترونات واحداً من الزوج الإلكتروني المشترك لهذه الرابطة، كما هو موضح في الشكل 22.12. مثال بسيط هو جزيء كلوريد الهيدروجين.



الشكل 22.12 انشطار التحلل المتجانس للرابطة المشتركة.

تسمى الأنواع الناتجة عن انشطار التحلل المتجانس للرابطة **جذوراً حرة** يمكننا إظهار تشكل الجذور الحرة بالمعادلة:



حيث تمثل $\text{H} \bullet$ و $\text{Cl} \bullet$ جذوراً حرة. تملك جميع الجذور الحرة إلكترونات غير متزاوج (تمثل بنقطة) وهي شديدة التفاعلية.

التصاوغ الضوئي

إذا احتوت الجزيئة ذرة كربون مرتبط بها أربع ذرات أو أربع مجموعات ذرات مختلفة، فيمكن لهذه الذرة تشكيل جزيئين هما مصاوغان ضوئيان لبعضهما البعض. أي أن الجزيئة الأولى هي خيال للآخرى بالمرآة ولا يمكن أن ينطبقا فوق بعضهما البعض (الشكل 21.12). يطلق على ذرة الكربون هذه المرتبط بها أربع زمر مختلفة اسم

المركز الكيرالي للجزيئة.



الشكل 21.12 هذان الجزيئان متصاوغان ضوئيان. يسميان أحياناً متخيلان. لا يمكن انطباق الجزيئين على بعضهما البعض الأمر الذي يشبه محاولة انطباق الكف اليسرى فوق الكف الأيمن وهذا أمر غير ممكن.

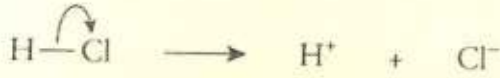
للحقيقة

يحدد الجسم البشري بدقة عالية المصاوغ الضوئية التي يستعمل. حيث يقوم جسمنا باستعمال مصاوغ ضوئي محدد بدقة من الحموض الأمينية لاصطناع البروتينات. لحسن حظنا، بشكل عام هذا المصاوغ الضوئي اللازم هو ذلك الموجود في اللحوم والخضروات.

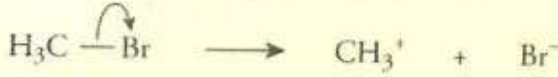
الضوء العادي غير مستقطب.

ويمكن النظر إليه على أنه حقلان كهربائي ومغناطيسي متذبذبان بهتزان وفق زاوية قائمة الواحد مع الآخر في الاتجاهات كافة. عندما يمر

يمكننا إظهار هذا النوع من انقسام الروابط بمعادلة، يُظهر فيها سهم صغير ملتو حركة الزوج الإلكتروني:



يمكن للانشطار بالتحلل غير المتجانس لرابطة أن يتضمن رابطة $\text{C}-\text{X}$ ، حيث تمثل X ذرة أكثر كهروسلبية من الكربون. مثلاً:



في هذه الحال وبانقسام الرابطة، تأخذ ذرة Br^- كلا الإلكترونين المشتركين مشكلة أنيون البروميد (أيون مشحون سلبياً). وتبقى مجموعة المثيل ناقصة إلكترونًا واحدًا ينتج عنه تشكيل أيون مشحون إيجابياً. يسمى هذا النوع من أيون الألكيل **الكربوكاتيون** وغالباً ما تظهر هذه الكربوكاتيونات الفقيرة بالإلكترونات في آلية التفاعلات، وتعد مثال الأنواع المسماة **إلكتروفيل**.

الإلكتروفيل متقبل لزوج من الإلكترونات.

عندما يقبل إلكتروفيل زوجاً من الإلكترونات يؤدي ذلك إلى تشكيل رابطة مشتركة جديدة (انظر الصفحة 208). ستصادف أيضاً **النكلوفيلات** عند دراسة التفاعلات العضوية. وهي أنواع غنية بالإلكترونات، أي أنها تحمل شحنة سالبة أو شحنة سالبة جزئية.

النكلوفيل مانح لزوج من الإلكترونات.

عندما يمنح نكلوفيل زوجاً من الإلكترونات يؤدي ذلك إلى تشكيل رابطة مشتركة جديدة مع الذرة الفقيرة بالإلكترونات الخاضعة للهجوم (انظر الصفحتين 208 و 209).

اختبر معلوماتك

- 13
a اكتب معادلة تظهر الانشطار بالتحلل المتغاير للرابطة $\text{Cl}-\text{Cl}$ في كلورالتان. استعمل سهمًا ملتويًا في إجابتك.
- b أي من الأنواع التالية يمكن أن يسلك سلوك النكلوفيل: OH^- ، H^+ ، H_2 ؟

يمكنك الاستزادة في القراءة عن تفاعلات الجذور الحرة في الصفحتين 204 و 205.

- يتضمن هذا النوع من التفاعل تشكيل الجذور الحرة في **خطوة** **مبادرة**. يتطلب ذلك إدخال طاقة لفصم الرابطة المشتركة. لإنتاج جذرين حرين.
- يمكن للجذور الحرة المتشكلة أن تهاجم الجزيئات المتفاعلة، مولدة مزيداً من الجذور الحرة. تقوم هذه التفاعلات **بخطوات تغلغل** ويمكن النظر إليها على أنها تفاعل سلسلي يتوقف فقط عندما تتفاعل الجذور الحرة مع بعضهما البعض.
- يشكل جذران حران بتفاعلها مع بعضهما البعض جزيئة بدون توليد جذور حرة، لذلك تسمى هذه **العملية الإنهاء**.

للحقيقة

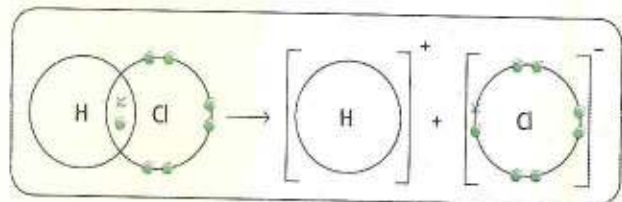
تستعمل مادة مالئة في إملاء الثقوب الصغيرة في جسم السيارة وتصلب بإضافة مادة مصلبة من بيروكسيد البنزويل. ينكسر المركب بسهولة مشكلاً جذور حرة معززة بدورها التفاعل وتصلب المادة المالئة وانسداد الثقوب.

اختبر معلوماتك

12 اكتب معادلة الانشطار بالتحلل المتجانس للرابطة $\text{Cl}-\text{Cl}$ في جزيئة الكلور Cl_2 .

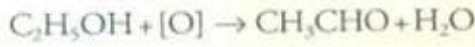
انشطار التحلل غير المتجانس (المتغاير)

يتضمن النوع الثاني من كسر الروابط الانقسام «غير المتساوي» للرابطة المشتركة. تأخذ في الانشطار المتغاير الذرة الأكثر كهروسلبية كلا الإلكترونين الرابطة المشتركة. يمكن أيضاً استعمال كلور الهيدروجين مثال ذلك (الشكل 23.12).



الشكل 23.12: انشطار التحلل غير المتجانس لرابطة مشتركة.

ومثالها الأكسدة الجزئية للإتanol إلى الإتanal باستعمال محلول ثنائي كرومات (VI) البوتاسيوم الحمضة (انظر الصفحة 281):



* يحوي الإتanol قبل التفاعل ذرة O واحدة وست ذرات H

* يحوي الإتanal بعد التفاعل ذرة O واحدة وأربع ذرات H

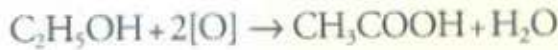
بالنتيجة، فقد خسر الإتanol ذرتي H وبالتالي نستطيع أن نقول إنه تأكسد.

لاحظ أن استعمال [O] هو لتبسيط المعادلة الكيميائية

المستعملة في وصف تفاعلات الأكسدة، وهو شائع الاستعمال

لكن يجب موازنة المعادلة كما في المعادلة العادية. مثلاً في

الأكسدة التامة للإتanol إلى حمض الإتانونيك باستعمال الكاشف أعلاه وبشروط قاسية:



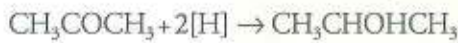
تمثل [O] ذرة أكسجين من عميل الأكسدة. نحتاج إلى العدد 2

أمام [O] لموازنة ذرات الأكسجين في المعادلة.

يعد تفاعل **الإرجاع** المعاكس الكيميائي للأكسدة.

يُعرف الإرجاع في التفاعلات العضوية بأنه نزع ذرات الأكسجين من الجزيئة و/أو إضافة ذرات الهيدروجين للجزيئة.

مثلاً في إرجاع كيتون باستعمال بورات رباعي هيدريد الصوديوم، $NaBH_4$ (انظر الصفحة 286):



لاحظ أن استعمال [H] هو لتبسيط المعادلة الكيميائية

المستعملة في وصف تفاعلات الإرجاع. تمثل [H] ذرة هيدروجين

من عميل الإرجاع. وإن العدد 2 أمام [H] ضروري لموازنة ذرات

الهيدروجين في المعادلة.

اختبر معلوماتك

14 صنف التفاعلات الآتية. على حسب أنماط التفاعلات الموصوفة أعلاه.

- $C_3H_7I + H_2O \rightarrow C_3H_7OH + HI$
- $CH_3CHO + 2[H] \rightarrow CH_3CH_2OH$
- $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$
- $C_2H_4 + H_2O \xrightarrow{UV} C_2H_5OH$
- $C_2H_6 + Cl_2 \xrightarrow{UV} C_2H_5Cl + HCl$

a اشرح إجابتك للسؤال b.

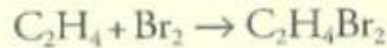
b أي من الأنواع التالية يمكن أن يسلك سلوك الإلكتروليت؟ OH^- ، H^+ ، H_2

c اشرح إجابتك للسؤال d.

9.12 أنماط التفاعلات العضوية

تتضمن تفاعلات **الإضافة** تشكيل منتج واحد من جزيئتين

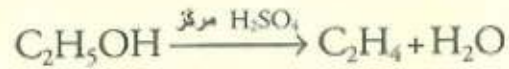
متفاعلتين. ومثال ذلك تفاعل الإضافة بين ألكين والبروم (انظر الصفحة 208):



أما تفاعلات **الحذف** فتؤدي إلى إزالة جزيئة صغيرة من جزيئة أكبر.

ومثال ذلك نزع الماء من غول بحمض الكبريت المركز (انظر الصفحة

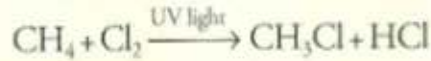
281):



وتتضمن تفاعلات **الاستبدال** تبديل ذرة. أو مجموعة من الذرات

بأخرى. ومثال ذلك استبدال الكلور بالجذور الحرة في الألكانات في

ضوء الشمس (انظر الصفحة 205):

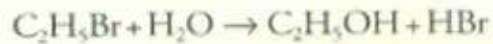


استبدلت هنا ذرة Cl في CH_4 بذرة H.

والحلمهة هي تفكك جزيئة بالماء. وغالباً ما يسرع هذا التفاعل

بحمض أو قلوي. مثاله حلمهة هالوجين ألكان بالماء لإعطاء غول

(انظر الصفحة 217):



تكون الحلمهة مع القلوي أسرع وتعطي منتجات مختلفة بعض

الشيء:



تعرف **الأكسدة** أنها خسارة الإلكترونات من ذرة ما. لكن في

التفاعلات العضوية قد يكون من الأسهل النظر إلى تفاعلات

الأكسدة بدلالة عدد ذرات الأكسجين و/أو الهيدروجين قبل التفاعل

وبعده.

الأكسدة هي إضافة ذرات الأكسجين لجزيئة و/أو إزالة ذرات

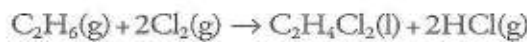
الهيدروجين من جزيئة.

الخلاصة

- نستطيع تمثيل جزيئة عضوية بمزيد من التفصيل باستعمال:
 - _ صيغتها التجريبية
 - _ صيغتها الجزيئية
 - _ صيغتها البنوية
 - _ صيغتها المنشورة
 - _ صيغتها المنشورة الثلاثية الأبعاد.
- يُكسب وجود المجموعات الوظيفية المركبات العضوية تفاعلاتها المميزة.
- تشمل المجموعات الوظيفية المهمة كلاً من الأغوال، وهالوجينات الألكانات، والألدهيدات، والكيوتونات، والحموض الكربوكسيلية، والأمينات والنتريلات.
- يمكن تفسير أشكال الجزيئات العضوية بالروابط σ و π بين ذرات الكربون.
- ثمة نوعان من المصاوغات: المصاوغات البنوية والمصاوغات الفراغية.
- تملك المصاوغات البنوية الصيغة الجزيئية نفسها وتختلف بالصيغة البنوية. ويمكننا قسمتها إلى: مصاوغات موضعية ومصاوغات المجموعة الوظيفية ومصاوغات سلسلية.
- تملك المصاوغات الفراغية الصيغة الجزيئية نفسها وتختلف بترتيب ذراتها في الفراغ.
- _ تنشأ المصاوغات مفروق-مفروق بسبب الدوران المقيد حول الرابطة المزدوجة $C = C$.
- _ تختوي المصاوغات الضوئية على مركز كيرالي (ذرة كربون مرتبطة بأربعة ذرات مختلفة أو مجموعات مختلفة من الذرات). ينشأ عنه صور مرآتية للجزيئة لا يمكن انطباقها.

أسئلة نهاية الفصل

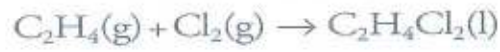
1. مركب كربوني P له التركيب المئوي: 85.7% كربون و 14.3% هيدروجين. ووجد أن وزنه الجزيئي النسبي 56.
 - أ. احسب صيغته التجريبية.
 - ب. احسب صيغته الجزيئية.
 - ج. اكتب الأسماء والصيغ المنشورة لكل المصاوغات غير الحلقية للمركب P والتي لها المزايا التالية:
 - i سلسلة خطية.
 - ii سلسلة متفرعة.
2. كان كيميائي يتفحص الطريقة الأفضل لإنتاج 1,2-ثنائي كلور الإيثان. وقد قام بذلك بطريقتين i و ii. الطريقة i: قام بمفاعلة الإيثان مع الكلور بوجود الأشعة فوق البنفسجية حسب التفاعل التالي:



ووجد بعد التفاعل أن 600 غ من الإيثان. أعطت 148.5 غ من $C_2H_4Cl_2$.

- أ. اكم مولاً من الإيثان موجود في 600 غ؟
- ii اكم مولاً من 1,2-ثنائي كلور الإيثان سيتشكل إذا كان المردود 100%؟
- iii اكم مولاً من 1,2-ثنائي كلور الإيثان موجود في 148.5 غ؟
- iv احسب المردود المئوي لـ 1,2-ثنائي كلور الإيثان.

الطريقة II: أجرى مفاعل الإثن مع الكلور في الظلمة حسب التفاعل التالي:



وقد أعطى في هذا التفاعل 140 غ من الإثن مقدار 396 غ من $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

- ب. احسب المردود المئوي لهذا التفاعل مبيناً طريقة الحساب.
- ج. ثمة مصاوغات للمركب $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. ارسم الصيغ المنشورة لهذه المصاوغات وسمها.
- د. ما هو نوع التفاعل (من بين التفاعلات التالية: أكسدة-إرجاع، استبدال، إضافة، حلمهة) في كل من:
 - i. التفاعل I
 - ii. التفاعل II

الحصيلة التعليمية

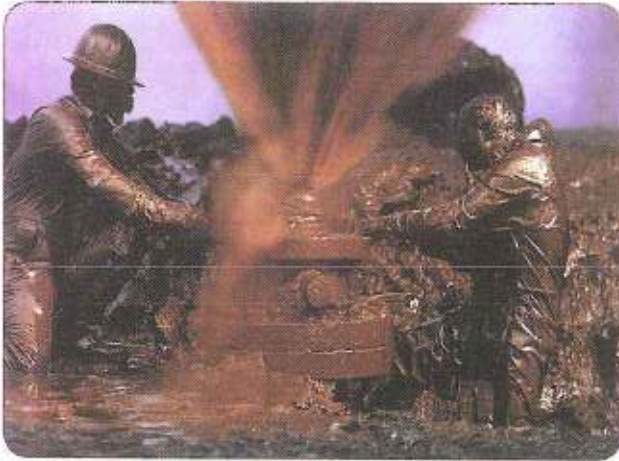
يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- وصف آلية تفاعل الإضافة الإلكتروفيلية للألكينات باستعمال مثال تفاعل البروم مع الإثن.
- تفعيل استعمال النفط الخام كمصدر لكل من الهيدروكربونات الأليفاتية والأروماتية (العطرية).
- اقتراح كيف يمكن استعمال «التكسير» للحصول على ألكانات وألكينات أكثر فائدة بأوزان جزيئية أخفض من جزيئات هيدروكربونات أكبر.
- وصف وتعليل كيف تؤدي تفاعلات احتراق الألكانات إلى استعمالها كوقود في الصناعة والمنزل ووسائل النقل.
- ادراك العواقب البيئية لـ:
 - _ أحادي أكسيد الكربون وأكاسيد النروجين والهيدروكربونات غير المحترقة الناتجة من محرك الاحتراق الداخلي والخلص منها بالحفز
 - _ الغازات التي تسهم في تعزيز تأثير الدفيئة
- وصف سمات البلمرة بالإضافة باعتماد متعدد (الإثن) ومتعدد (كلور الإثن) مثالين.
- ادراك مدى الصعوبة في التخلص من متعددات (الألكينات) أي: عدم المقدرة على الانحطاط الحيوي فضلاً عن نواحي احتراقها الضارة.

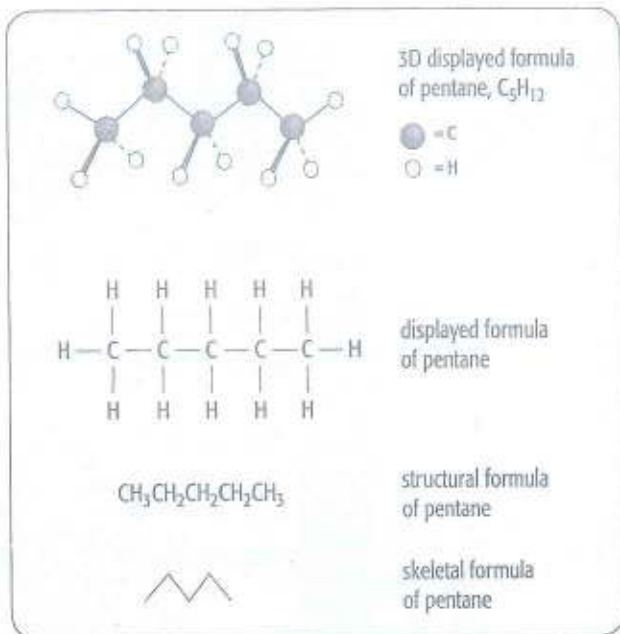
- معرفة الحمول العام للألكانات بما في ذلك حمولتها تجاه الكواشف القطبية.
- وصف كيمياء الألكانات باعتماد تفاعلات الإثن الأتية أمثلة:
 - _ الاحتراق
 - _ الاستبدال بالكلور والبروم
- وصف آلية تفاعل الاستبدال الجذري في حبيبات التيل مع الإشارة بشكل خاص لكل من تفاعلات المبادرة والتغلغل (التنامي) والإنهاء.
- وصف كيمياء الألكينات باعتماد تفاعلات الإثن الأتية أمثلة:
 - _ إضافة الهيدروجين وبخار الماء وهاليدات الهيدروجين والهالوجينات.
 - _ الأكسدة بأيونات المنغنات (VII) المحمضة الباردة الممددة لتشكيل الديول.
 - _ الأكسدة بأيونات المنغنات (VII) المحمضة الساخنة المركزة التي تؤدي إلى كسر الرابطة المزدوجة كربون-كربون لتعيين موقع وصلة الألكين في الجزيئات الأكبر.
 - _ البلمرة.

1.13 مقدمة: الألكانات

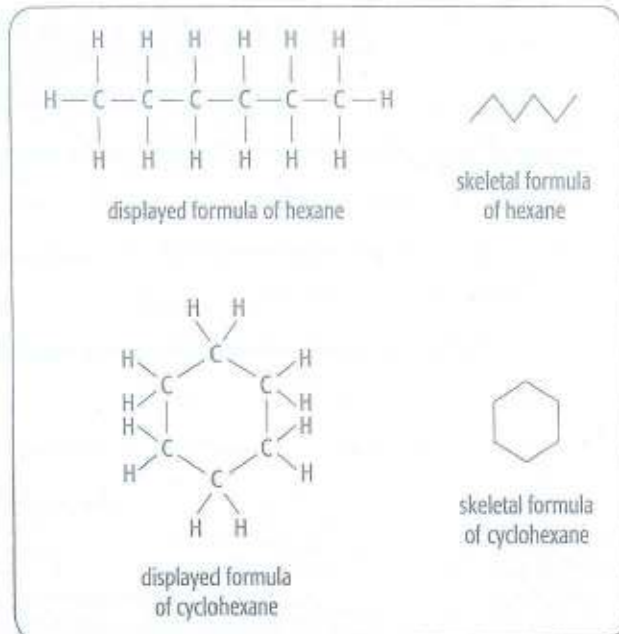
إن معظم المركبات الموجودة في مزيج الهيدروكربونات الذي نسميه النفط الخام هي **ألكانات**. نعرفنا على المركبات العشر الأولى من هذه السلاسل المتتالية للمركبات المتماثلة في الجدول 3.12 (الصفحة 191). الصيغة العامة للألكانات هي C_nH_{2n+2} . فمثلاً الصيغة الجزيئية للبنتان الذي تكون فيه $n = 5$ هي C_5H_{12} . يُظهر الشكل 2.13 بعض الطرائق الأخرى لتمثيل جزيئة البنتان. لاحظ أن كل الروابط كربون-كربون هي روابط أحادية مما يعني أن الألكانات تمتلك العدد الأعظمي من ذرات الهيدروجين في جزيئاتها وتعرف **بالهيدروكربونات المشبعة**.



الشكل 1.13: النفط الخام هو مصدرنا الرئيسي للهيدروكربونات. تحتوي مركبات الهيدروكربونات على الكربون والهيدروجين فقط. وهي تزودنا بالوقود مثل البنزين والديزل والكيروسين. والهيدروكربونات أيضاً هي المركبات التي نبدأ بها لتحضير مركبات جديدة أخرى مثل أكثر أنواع اللدائن شيوعاً في حياتنا اليومية.

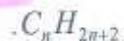


الشكل 3.13: الهكسان. C_6H_{14} . وحلقي الهكسان. C_6H_{12}



الشكل 2.13: تُظهر الصيغة المنشورة الثلاثية الأبعاد الترتيب الرباعي الوجوه للذرات حول كل ذرة كربون (بزوايا روابط تقريبية 109.5°)

لاحظ أن حلقي الهكسان لا يتبع قاعدة الصيغة العامة للألكانات:



- ترتكز الهيدروكربونات الأروماتية (تسمى أيضاً **أرينات**) على حلقات البنزين (انظر الفصل 21).

يُستخرج النفط الخام من الآبار البترولية ويُنقل إلى المصافي حيث يُحول إلى وقود مفيد. والتقطير الجزئي للنفط الخام هو الخطوة الأولى التي تفصل الفئات الواسعة للهيدروكربونات المختلفة إلى قطرات تكون درجات غليان الهيدروكربونات فيها متشابهة. يُنجز ذلك في عمود جُزنة طويل (الشكل 4.13).

كلما كان الوزن الجزيئي للهيدروكربونات منخفضاً كانت أكثر تطايراً وكان لها درجات غليان أخفض وجمّع قريباً من أعلى عمود التجزئة. هناك طلب كبير على هذه المركبات وبخاصة قططة الغازولين (التي تعطي البنزين) وقططة النفثا (التي تعطي المركبات الأولية لتحضير العديد من المواد الكيميائية في الصناعة).

اختبر معلوماتك

- 1 الإيكوسان هو ألكان مستقيم السلسلة تحتوي جزيئته على 20 ذرة كربون.
 - a ما هي الصيغة الجزيئية للإيكوسان؟
 - b ارسم الصيغة الهيكلية للإيكوسان.

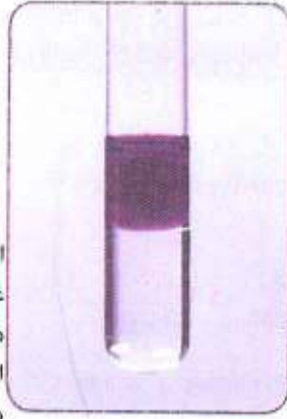
2.13 مصادر الألكانات

يوجد النفط الخام حبيساً في الطبقات الصخرية تحت سطح الأرض. ويتباين تركيبه في الحقول النفطية حول العالم. النفط الخام هو مزيج من الهيدروكربونات - الألكانات والألكانات الحلقية ومركبات عطرية (أروماتية).

- **الألكانات الحلقية** هي هيدروكربونات مشبعة تحتوي على حلقة مؤلفة من ثلاث ذرات كربون أو أكثر. تخيل أن ذرتي الكربون عند كل من طرفي السلسلة الخطية للألكان مرتبطتان الواحدة بالأخرى. لا يمكن لهاتين الذرتين عندئذٍ الارتباط بأكثر من ذرتي هيدروجين لكل منهما وليس بثلاث ذرات كما هي الحال في الألكانات الخطية. حلقي الهكسان. C_6H_{12} هو مثال على ذلك (الشكل 3.13).

3.13 تفاعلات الألكانات

عموماً الألكانات مركبات **خاملة**، ويمكن تفسير ذلك بالفارق الصغير جداً في الكهروسلبية بين الكربون والهيدروجين. إن جزيئات الألكان غير قطبية، وبالتالي لا يمكن للإلكترونات أو النكليوفيلات أن تهاجمها. فهي لا تملك شحنة جزئية موجبة على أي من ذرات الكربون لجذب النكليوفيلات، ولا تملك مناطق عالية الكثافة الإلكترونية لتجذب الإلكترونات (انظر الصفحة 196). ومع ذلك خترق الألكانات بوجود الأكسجين وتخضع للاستبدال بالهالوجينات في ضوء الشمس. وسنتعرض لهذه التفاعلات في الفقرات التالية.



الشكل 5.13: لا تفاعل الألكانات غير القطبية مع المركبات القطبية مثل الماء. كما يُظهر الشكل فإن الهكسان (اللون البود) والماء لامتزاجين مع بعضهما البعض فهما لا يمتزجان ولا يتفاعلا.

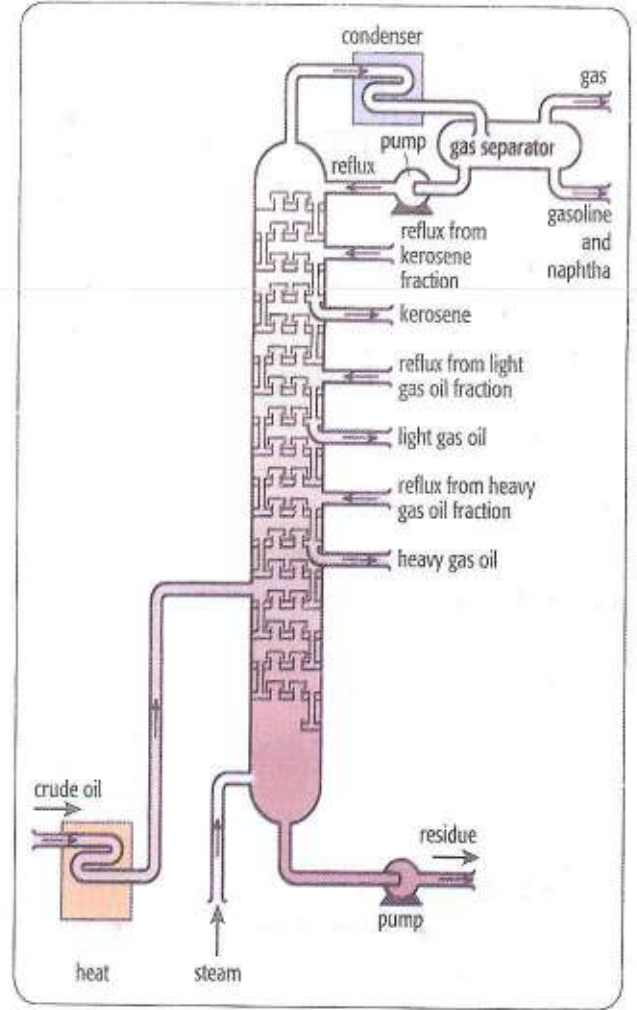
اختبر معلوماتك

- 3 ماذا يحدث إذا أضيف الأكسجين إلى محلول من هيدروكسيد الصوديوم؟
b اشرح إجابتك.

احتراق الألكانات

نستعمل الألكانات غالباً وقوداً (الشكل 6.13). نقوم بحرقها لأسباب متعددة:

- لتوليد الكهرباء في محطات الطاقة.
- لتدفئة منازلنا وطهو طعامنا.
- لتزويد العمليات الصناعية بالطاقة التي نحتاجها.
- لتزويد السفن والطائرات والقطارات والشاحنات والباصات والمركبات والدراجات النارية بالطاقة.



الشكل 4.13: يجري التقطير الجزئي للنفط الخام في عمود التجزئة. تكون درجة الحرارة أعلى العمود أدنى منها في قاعه. يدخل النفط الخام على شكل بخار وسائل. تنجذب السوائل إلى قاع العمود بينما تصعد الهيدروكربونات الأكثر تطايراً نحو الأعلى. تتكثف عند مستويات مختلفة حيث تنخفض درجة الحرارة تدريجياً وتُجمع على شكل سوائل. تغادر الهيدروكربونات الأكثر تطايراً والتي تكون ألكانات قصيرة السلسلة (من البنتان وحتى البنتان) من أعلى العمود على شكل غازات.

اختبر معلوماتك

- 2
a ارسم الصيغة المنشورة والصيغة المبسطة لخليق الهكسان.
b ماهي الصيغة العامة للألكانات الخلقية؟
c اذكر وجهي اختلاف بين جزيئة خلقي البنتان وجزيئة البنتان.
d أي الألكانين، الإيثان أم الديكان سيجمع عند درجة الحرارة الأعلى في عمود التجزئة في مصفاة النفط؟

وأحادي أكسيد الكربون هذا غاز سام يرتبط مع الهيموغلوبين في الدم لا تستطيع بعد ذلك جزيئة الهيموغلوبين الارتباط مع الأكسجين وبالتالي لا تستطيع نقل الأكسجين خلال الجسم. يشعر المصابون بتسمم أحادي أكسيد الكربون بالدوار ثم يفقدون الوعي. وإذا لم يبعدوا عن الغاز السام يكون مصيرهم الوفاة. ليس لأحادي أكسيد الكربون رائحة مما يزيد في خطورته. ولذلك فسخانات الغاز التي يحدث فيها احتراق غير كامل، بسبب عطل فيها، هي مصدر مهدد للحياة في الغرف القليلة التهوية.



الشكل 6.13: الألكانات وقود مفيد.

اختبر معلوماتك

4 اذكر المعادلات الموازنة لـ

- الاحتراق الكامل للميثان، C_7H_{16} الذي يعطي ثنائي أكسيد الكربون والماء.
- الاحتراق غير الكامل للنفثان، $C_{10}H_{20}$ الذي يعطي أحادي أكسيد الكربون والماء.
- الاحتراق غير الكامل للميثان، CH_4 .

بالإضافة إلى أحادي أكسيد الكربون، تنطلق حركة المرور أيضاً أكاسيد النتروجين الحمضية التي تسهم بمشكلة المطر الحمضي. يمكن للمطر الحمضي أن يقتل الأشجار والحيوانات المائية في البحيرات (الشكل 7.13). يسبب المطر الحمضي أيضاً تآكل للعادن، مثلاً الحديد.



الشكل 7.13: تخرت هذه الأشجار بفعل المطر الحمضي.

لا يتأكسد غاز النتروجين في الهواء في الاحتراق الطبيعي إلا أن الأكسدة تحدث في درجات الحرارة العالية في محرك السيارة وبالتالي يمكن أن تتشكل أنواع متنوعة من أكاسيد النتروجين تنطلق مع أدخنة عوادم المركبات (الشكل 8.13).

إذا حُرِقَ ألكان بكمية زائدة من الأكسجين، سيخضع لاحتراق كامل. سيؤكسد الكربون بشكل كامل مكوناً غاز ثنائي أكسيد الكربون وسيؤكسد الهيدروجين مكوناً الماء.

ألكان + أكسجين $\xrightarrow{\text{احتراق تام}}$ ثنائي أكسيد الكربون + ماء

مثلاً، يوجد الأكتان في وقود المركبات. يخضع بعض منه لاحتراق كامل في محرك السيارة:

أكتان + أكسجين $\xrightarrow{\text{احتراق تام}}$ ثنائي أكسيد الكربون + ماء



يمكن إعادة كتابة هذه المعادلة على الشكل:



التلوث من حرق الوقود الهيدروكربوني

عندما يُمزج البنزين أو الديزل بالهواء داخل محرك السيارة تكون كمية الأكسجين محدودة. وفي هذه الشروط، لا يتأكسد كل الكربون في الوقود الهيدروكربوني إلى ثنائي أكسيد الكربون. بل يتأكسد بعض الكربون بشكل جزئي فقط مشكلاً غاز أحادي أكسيد الكربون. يسمى ذلك الاحتراق غير الكامل. مثلاً:

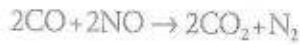
أكتان + أكسجين $\xrightarrow{\text{احتراق غير تام}}$ أحادي أكسيد الكربون + ماء



أو



تصف المعادلة التالية التفاعل بين أحادي أكسيد الكربون وأحادي أكسيد النيتروجين على سطح المحول الحفّاز:



لاحظ أن كمية إضافية من ثنائي أكسيد الكربون تنطلق من أحادي أكسيد الكربون. إن ثنائي أكسيد الكربون ليس غازاً ساماً ولكنه يبقى مصنعاً كملوث بسبب مساهمته في زيادة الاحترار العالمي. يصادف ثنائي أكسيد الكربون في الهواء بشكل طبيعي. ينص هذا الغاز الأشعة تحت الحمراء المتحررة من الأرض عندما تبرد في الليل. ما يساعد على بقاء الأرض عند درجة الحرارة المناسبة للحياة. وبدونه كان كل الماء الموجود على كوكبنا جليداً. ظهرت **مشكلة**

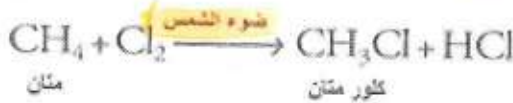
زيادة الاحترار العالمي بسبب الزيادة الضخمة في كمية CO_2 الناتج عن نشاطات الإنسان خلال المئتي عام الأخيرة. تحبس هذه الكمية الزائدة من CO_2 كمية أكبر من الحرارة وتسبب ارتفاعاً في متوسط درجة حرارة الأرض. يمكن أن يؤدي ازدياد درجة الحرارة هذا إلى ارتفاع مستوى البحار ما يسبب فيضانات في الأراضي المنخفضة. وسيترافق ذلك بتغيرات في المناخ حول العالم مع توقع حدوث تغيرات حادة في الطقس.

اختبر معلوماتك

- سمّ ملوثين من محرك السيارة يتأكسدان بالمحول الحفّاز.
- سمّ ملوثاً يرجع بالمحول الحفّاز.
- أي ملوث من محرك السيارة لا يمكن التخلص منه باستعمال المحول الحفّاز؟ وماهي المشاكل البيئية التي يسببها هذا الملوث؟

تفاعلات الاستبدال في الألكانات

تدخل الألكانات في تفاعلات الاستبدال مع الهالوجينات في ضوء الشمس. مثال ذلك:



في هذا التفاعل، استبدلت ذرة الكلور في جزيئة الميثان بذرة هيدروجين. ولكن هذا التفاعل لا يحدث في الظلام (الشكل 10.13). فما هو الدور الذي يؤديه ضوء الشمس في آلية تفاعل الاستبدال؟

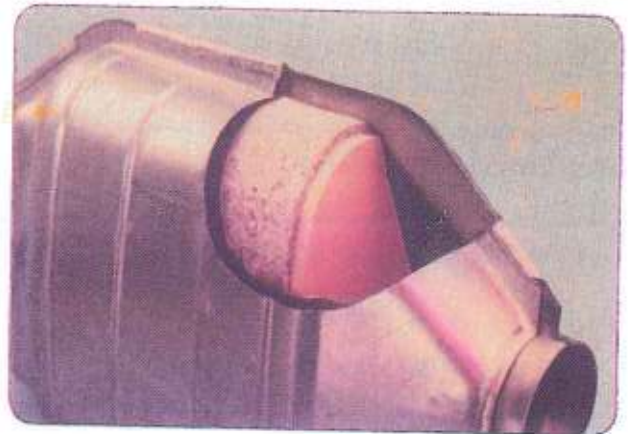


الشكل 8.13: تلوث الأعداد الكبيرة من المركبات في الطرق غلافنا الجوي.

بالإضافة إلى أحادي أكسيد الكربون السام وأكاسيد النيتروجين الحمضية، تطلق المركبات في الهواء أيضاً الهيدروكربونات غير المحترقة التي يكون بعضها مسرطناً. يمكن تجهيز المركبات حالياً بمحول حفّاز في أنظمتها العادمة (الشكل 9.13). بمجرد إحمائه يمكن أن يتسبب المحول الحفّاز بحدوث التفاعلات الآتية:

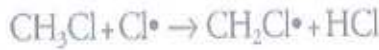
- أكسدة أحادي أكسيد الكربون إلى ثنائي أكسيد الكربون.
- إرجاع أكاسيد النيتروجين إلى غاز النيتروجين العديم الضرر.
- أكسدة الفحوم الهيدروجينية غير المحترقة إلى ثنائي أكسيد الكربون والماء.

لسوء الحظ، لا تستطيع المحولات الحفّازة أن تقوم بأي شيء لتخفيض كمية ثنائي أكسيد الكربون (غاز الدفيئة) المتحرر من غازات عوادم المركبات.



الشكل 9.13: تخفض المحولات الحفّازة الملوثات من عوادم السيارة. تطلق المعادن النبيلة، في المحول الحفّاز، مثل البلاتين على بنية تشبه قرص شمع العسل لتؤمن مساحة سطحية كبيرة يحدث عليها التفاعل.

تشير كلمة «تنامي» غالباً لنمو نباتات جديدة، وفي هذه الآلية يتنامى تفاعل الاستبدال بشكل تفاعل سلسلي. لا يناسب هذا التفاعل خصير هالوجين ألكان معين لأننا نحصل على مزيج من منتجات الاستبدال. يمكن أن تتضمن المنتجات في تفاعل المتان مع الكلور كلاً من ثنائي كلور المتان وثلاثي كلور المتان ورباعي كلور المتان فضلاً عن كلور المتان. تنتج المنتجات الأخرى من خطوات التنامي التي يهاجم فيها جذر الكلور الحر هالوجين ألكان تشكل للتو. مثلاً:



الذي يمكن أن يتبع بالتفاعل:

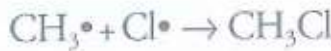


ثنائي كلور متان

كلما كانت كمية غاز الكلور عند بداية التفاعل أكبر، كانت نسبة CH_2Cl_2 و CHCl_3 و CCl_4 الناتجة أكبر.

خطوات الإنهاء

عندما يلتقي جذران حران سيتفاعلا مع بعضهما البعض. ويكون المنتج جزيئة واحدة فقط. يتوقف التفاعل التسلسلي لأنه لم تتشكل جذور حرة لتتابع مراحل التفاعل. ومن أمثلة خطوات الإنهاء:



- نبدأ في خطوة المبادرة بجزيئة ونحصل على جذرين حرين اثنين.
- نبدأ في خطوات التنامي بجزيئة وجذر حر ونحصل على جزيئة مختلفة وجذر حر مختلف.

• نبدأ في خطوات الإنهاء بجذرين حرين وننتهي بجزيئة بدون تشكل الجذور الحرة.

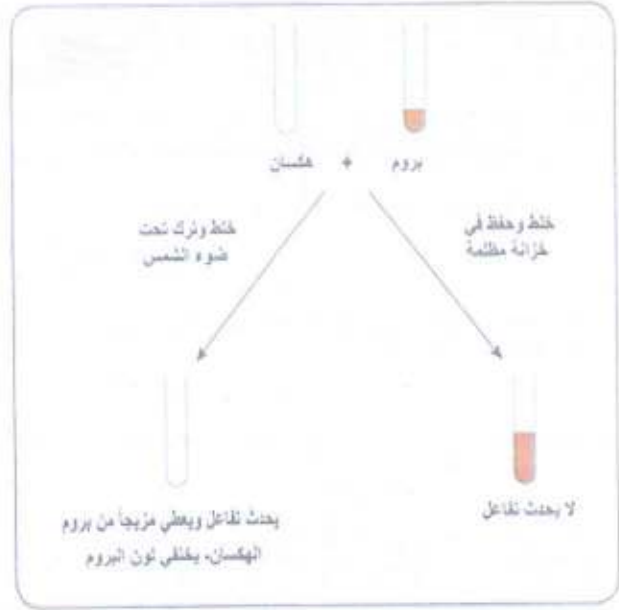
وفي النهاية، يسمى التفاعل بين الألكانات والهالوجينات الذي يتضمن خطوات المبادرة والتنامي والإنهاء بـ تفاعل استبدال الجذور الحرة.

اختبر معلوماتك

6 يمكن للبروم أن يتفاعل مع الإيثان لتشكيل بروم الإيثان.

a ماهي الشروط اللازمة ليحدث التفاعل بين البروم والإيثان؟

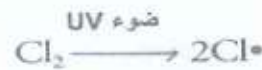
b ماذا نسمي هذا النوع من التفاعلات؟



الشكل 10.13: يحدث تفاعل الاستبدال بين الألكانات والبروم في ضوء الشمس وليس في الظلام

خطوة المبادرة

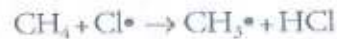
إن الخطوة الأولى في الآلية هي كسر الرابطة $\text{Cl}-\text{Cl}$ بالضوء فوق البنفسجي من أشعة الشمس، وهذا مثال على الانشطار التحليلي المتجانس للرابطة المشتركة (انظر الصفحة 195). يسمى ذلك خطوة المبادرة في آلية التفاعل:



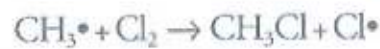
وبانكسار الرابطة $\text{Cl}-\text{Cl}$ ، نأخذ كل ذرة كلور أحد إلكترونين الزوج الإلكتروني في الرابطة $\text{Cl}-\text{Cl}$ ونتشكل ذرتا $\text{Cl}\cdot$. تسمى ذرات $\text{Cl}\cdot$ هذه التي تحتوي على إلكترون غير متزاوج جذوراً حرة.

خطوات التغلغل (التنامي)

تكون الجذور الحرة شديدة التفاعلية، تهاجم الألكانات ذات الطبيعة الخاملة، يهاجم جذر الكلور الحر جزيئة المتان:



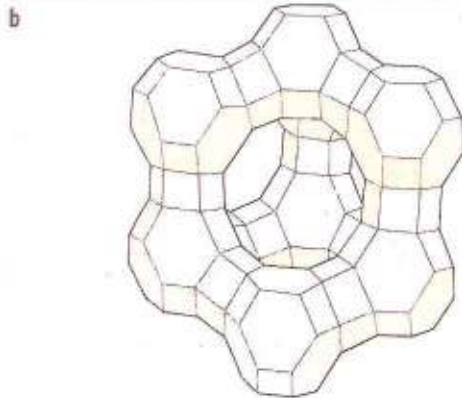
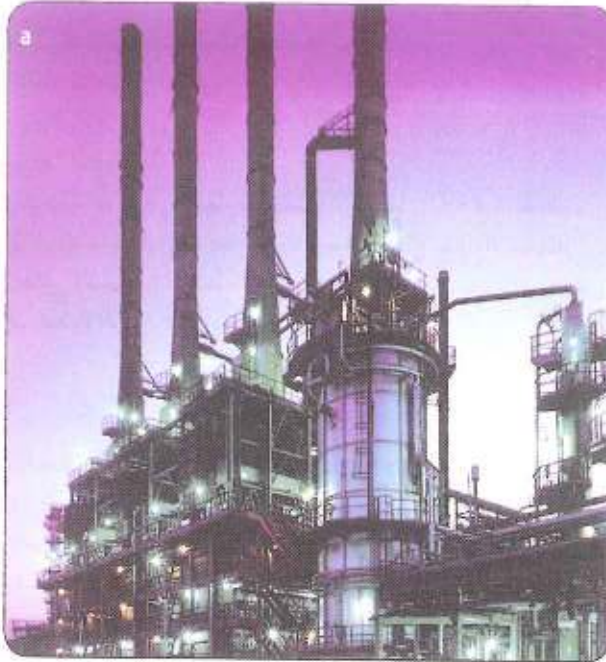
في خطوة التغلغل هذه، تنكسر رابطة $\text{C}-\text{H}$ في جزيئة المتان بشكل تحلي متجانس، وينتج جذر الميثيل الحر $\text{CH}_3\cdot$ الذي يمكن أن يهاجم جزيئة الكلور مشكلاً كلور المتان ويعيد توليد جذر الكلور الحر:



تتكرر بعدها خطوة التغلغل الأولى حيث يهاجم جذر الكلور الحر جزيئة متان أخرى مشكلاً جذر ميثيل حر الذي بدوره يولد جذر كلور حر آخر وهكذا.

اختبر معلوماتك

- 7
- a ما هو العضو الأول من السلاسل المشاملة للألكينات؟
- b ماهي الصيغة الجزيئية لألكين يحتوي 18 ذرة كربون ورابطة مزدوجة $C = C$ واحدة؟
- c اكتب معادلة التأكسدة التكميلية المذكورة في النص. معادلة نصية لهذا التفاعل.
- d اكتب معادلة موازنة توضح تكسير النونان إلى الهبتان والإيثان.



الشكل 11.13: a - يشغل المكسر الحفّاز حيز الجزء المركزي من صورة مصفاة النفط هذه. b - صورة حاسوبية تظهر محفز الزيوليت المستعمل في تكسير الفحم الهيدروجينية.

- a اكتب معادلة تظهر التفاعل بين الإيثان والبروم لتشكل بروم الإيثان.
- b لماذا لا يعد هذا التفاعل طريقة جيدة لتحضير عينة نقية من بروم الإيثان؟
- c i اسم الخطوات الثلاث في آلية هذا التفاعل.
ii اكتب معادلة تظهر الخطوة الأولى في آلية التفاعل.
iii ماهو نوع انكسار الرابطة في هذه الخطوة؟

4.13 الألكينات

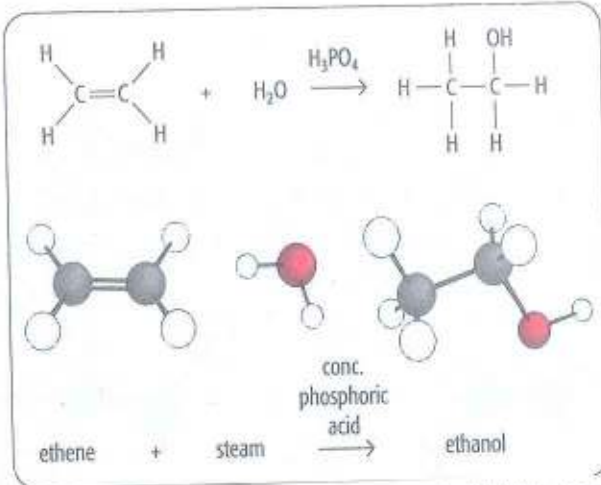
لقد نظرنا في طبيعة الرابطة المزدوجة الموجودة في الهيدروكربونات المسماة **بالألكينات** (الصفحتين 292 و 8). للألكينات التي تحتوي جزيئتها على رابطة مزدوجة واحدة الصيغة العامة C_nH_{2n} . مثلاً الإيثين، C_2H_4 . توصف الألكانات بأنها هيدروكربونات مشبعة في حين توصف الألكينات بأنها **هيدروكربونات غير مشبعة**. تقدم مصافي النفط ألكينات مفيدة للصناعة الكيميائية. وقد رأينا في الصفحة 201 كيف يفصل النفط الخام في المصافي إلى قطفات. وجدت شركات النفط أن الطلب على كل قطفة مختلف. فهناك طلب عال على القطفات الأخف مثل قطفة البنزين. وبالتالي يحول بعض من فائض القطفات الأثقل إلى هيدروكربونات أخف. أما جزيئات الهيدروكربونات الكبيرة والأقل فائدة فتكسر إلى جزيئات أصغر وأكثر فائدة. تسمى هذه العملية **التكسير**. تدخل جزيئات الهيدروكربون الأكبر إلى حجرة فولاذية لا تحتوي على الأكسجين. وبالتالي لن يحدث الاحتراق. تُسخن هذه الجزيئات إلى درجة حرارة عالية وتُمرر فوق حفّاز (الشكل 11.13). عندما تكسر جزيئات الألكان الكبيرة فإنها تشكل جزيئات ألكان أصغر. أحد أمثلة تفاعل التكسير هو:



يُحضّر من الألكانات المتشكلة المنخفضة الوزن الجزيئي (C_6H_{14}) في هذا المثال) وقود عالي الفائدة زائد الطلب عليه. وتكون الألكينات الناتجة (C_4H_8 في هذا المثال) مفيدة للغاية أيضاً. فهي أكثر تفاعلية من الألكانات بسبب روابطها المزدوجة. مما يجعلها مفيدة في الصناعة الكيميائية كمواد أولية (مخزون التلقيم) لتصنيع منتجات جديدة بما في ذلك معظم أنواع اللدائن. (انظر الصفحة 209).

إضافة بخار الماء $H_2O(g)$

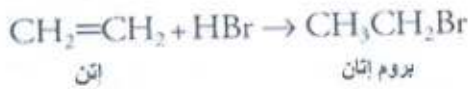
تُستعمل إضافة البخار للألكين في الصناعة لتحضير الأغوال. يتفاعل البخار والألكين الغازي بوجود حفّاز من حمض الفسفور المركز في الدرجة $330^\circ C$ والضغط 6 ميغاباسكال. ينتج الإثانول عندما يكون الألكين هو الإثن (الشكل 14.13). ومع ذلك فإن الإثانول الموجود في المشروبات الكحولية يُحضّر دائماً من تخمر الغلوكوز.



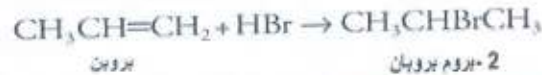
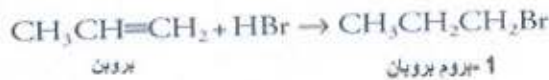
الشكل 14.13: التفاعل بين الإثن وبخار الماء.

إضافة هاليدات الهيدروجين $HX(aq)$

عندما يُقرّر ألكين في محلول مركز لهاليد الهيدروجين (HF, HCl, HBr, HI) عند درجة حرارة الغرفة، فإن المنتج هو هالوجين الألكان. مثلاً:



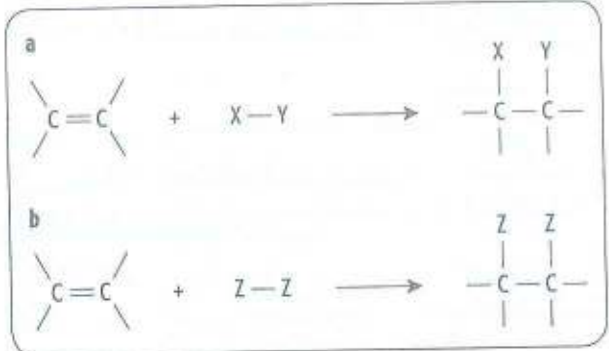
يمكن باستعمال ألكين أطول أن يتشكل دائماً منتجان. مثلاً باستعمال البروبين:



عندما يتشكل منتجان يكون المنتج الغالب هو المركب الذي ترتبط فيه ذرة الهالوجين بذرة الكربون ذات العدد الأصغر من ذرات الهيدروجين (في هذه الحال $CH_3CHBrCH_3$).

5.13 تفاعلات الإضافة في الألكينات

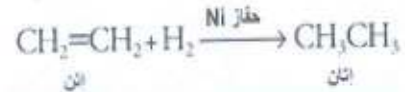
تعد معظم تفاعلات الألكينات أمثلة تفاعلات إضافة. تنكسر في هذه التفاعلات إحدى الرابطين في الرابطة المزدوجة كربون-كربون. وتتشكل رابطة أحادية جديدة من كل من ذرتي الكربون. يوضح الشكل 12.13 تفاعلات الإضافة العامة.



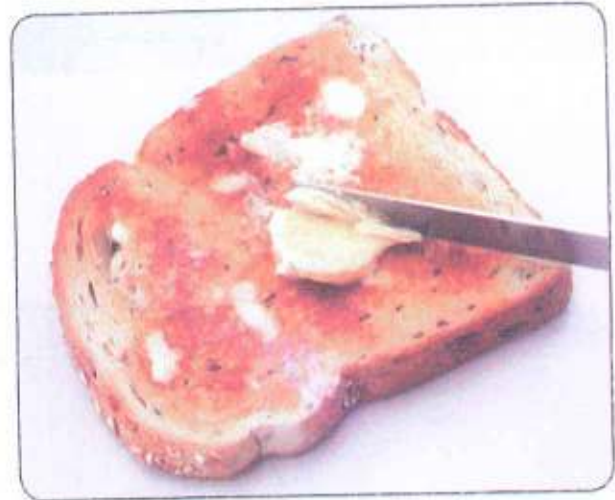
الشكل 12.13: المعادلات العامة لتفاعلات الإضافة للألكينات a مع هاليد هيدروجين مثل بروم الهيدروجين، و b مع هالوجين مثل الكلور. يتشكل دائماً منتج وحيد في تفاعل الإضافة.

إضافة الهيدروجين $H_2(g)$

عندما يمر الهيدروجين وألكين على حفّاز دقيق الحبيبات من النيكل عند الدرجة $140^\circ C$ ، يُنتج تفاعل الإضافة ألكاناً:



تُستعمل تفاعل إضافة الهيدروجين في تصنيع المرغرين (الشكل 13.13).

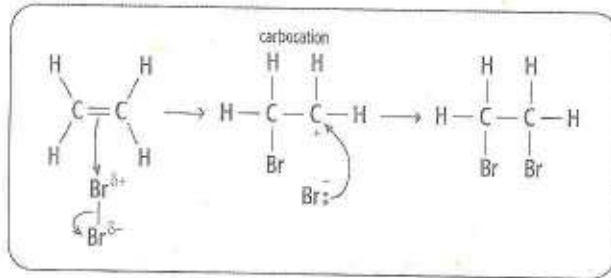


الشكل 13.13: تحتوي الزيوت غير المشبعة مثل زيت عباد الشمس على سلاسل هيدروكربونية بعدة روابط مزدوجة $C=C$. تشبع هذه الروابط جزئياً بالتفاعل مع الهيدروجين مما يرفع من درجة انصهار الزيوت ويحولها من سوائل إلى مواد صلبة طرية يمكن دهنها بسهولة.

تذكر أن الإلكتروفيل متقبل لزوج من الإلكترونات. تحمل ذرة H

في جزيئة مثل HBr شحنة جزئية موجبة وتحمل ذرة Br شحنة جزئية سالبة. إن HBr جزيئة قطبية بسبب الاختلاف في الكهرسلبية بين ذرة H وذرة Br . تقوم ذرة H في آلية الإضافة بدور الإلكتروفيل عندما تنقبل زوج الإلكترونات من الرابطة $C = C$ في الألكين.

ولكن كيف يمكن لجزيئة غير قطبية مثل Br_2 أن تلعب دور الإلكتروفيل؟ باقتراب جزيئة البروم وجزيئة الألكين من بعضهما البعض تنبذ منطقة الكثافة الإلكترونية العالية حول الرابطة $C = C$ الزوج الإلكتروني في الرابطة $Br - Br$ بعيداً عن ذرة البروم الأقرب. مما يجعلها موجبة بعض الشيء وذرة Br الأبعد سالبة بعض الشيء. يوضح الشكل 16.13 آلية الإضافة الإلكتروفيلية.



الشكل 16.13: آلية الإضافة الإلكتروفيلية بين البروم والإثن.

ويتشكل الرابطة الجديدة بين C و Br تنكسر الرابطة $Br - Br$ بشكل متغاير. ويهاجم عندئذ أيون Br^- المتشكل الكربكاتيون المتوسط الشديد التفاعلية. وترتبط بالتالي ذرة Br واحدة بكل ذرة كربون منتجة 1,2 - نثائي بروم إثن.

اختبر معلوماتك

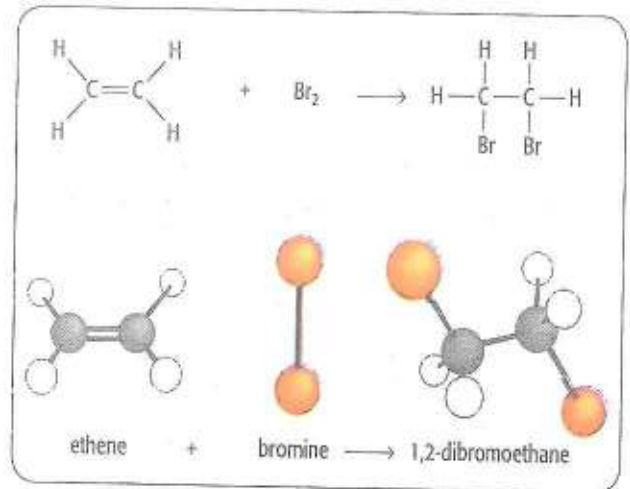
- عرّف الحد الإلكتروفيل.
- فسر كيف تستطيع جزيئة الكلور أن تلعب دور الإلكتروفيل في تفاعلها مع الألكين.
- ارسم آلية التفاعل بين الإثن والكلور.

البلمرة بالإضافة

يمكن لجزيئات الإثن في الشروط المناسبة أن تتفاعل مع بعضها البعض لتشكيل جزيئات البلمر. والبلمر هو جزيئة طويلة السلسلة مكونة من عدة وحدات

إضافة الهالوجينات $X_2(aq)$

إذا قرقنا أحد الألكينات في محلول من الكلور أو البروم عند درجة حرارة الغرفة فإننا نحصل أيضاً على تفاعل إضافة. يزيل هذا التفاعل لون جزيئة الهالوجين من المحلول. ذي اللون الأخضر الباهت لماء الكلور والبرتقالي الأصفر لماء البروم. وبالفعل. يستعمل ماء البروم لاختبار وجود الرابطة $C = C$ في المركبات. حيث تُرج العينة مع ماء البروم فإذا كانت غير مشبعة اختفى لون ماء البروم (الشكل 14.15).



الشكل 15.13: التفاعل بين الإثن والبروم.

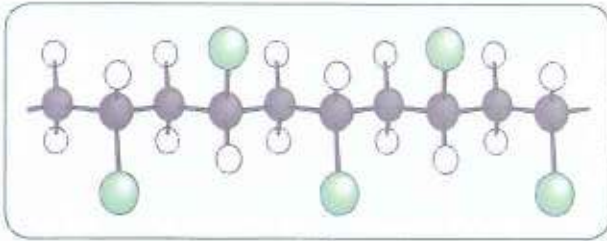
اختبر معلوماتك

- ماهي الشروط المستعملة في التفاعل بين الألكين والهدروجين؟
- سمّ المنتج المتشكل في تفاعل البرومين مع الكلور.
- يمكن استعمال الإثنول كمذيب. كيف يحضر هذا الإثنول صناعياً؟
- ماذا يمكن أن يتشكل عندما يُقَرَفَر غاز الإثن في محلول مركز من حمض كلور الماء؟

آلية الإضافة الإلكتروفيلية للألكينات

رأينا في الصفحتين 193 و 192 كيف تتكون الرابطة المزدوجة في الإثن من رابطة σ ورابطة π . يوجد أربعة إلكترونات في هاتين الرابطتين. وبالتالي وعلى الرغم من أن الإثن غير قطبي. توجد منطقة عالية الكثافة الإلكترونية حول الرابطة $C = C$ مما يجعل الألكينات عرضة لهجوم الإلكتروفيلات (انظر الصفحة 196).

إن الوحدة المتكررة من متعدد (كلور الإثن) (الشكل 18.13) هي القسم $-[H_2C-CHCl]-$ من سلسلة البوليمر. تكون الوحدة المتكررة في متعدد (الألكينات) المصنوع من نوع واحد من المونوميرات (الموحدات) هي الموحد نفسه لكن مع تغير الرابطة المزدوجة $C=C$ إلى رابطة أحادية $C-C$. لاحظ أنه. كما في أي من تفاعلات الإضافة الأخرى للألكينات. تكون حسيطة البلمرة بالإضافة منتجاً وحيداً.



الشكل 18.13: التمثيل الثلاثي الأبعاد للصبغة المنشورة لقسم من جزيئة متعدد (كلور إثن). اسمه الشائع PVC مأخوذ من الاسم القديم لكلور الإثن وهو كلوريد الفينيل.

اختبر معلوماتك

10 رباعي فلور الإثن، C_2F_4 . هو للوحد الشكل للبوليمر PTFE

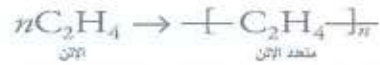
المستعمل كطلاء في أواني الطهي غير اللاصقة.

- إلى ما يرمز PTFE ؟
- ماذا نسمي نوع التفاعل المستعمل لتشكيل PTFE ؟
- اكتب المعادلة الكيميائية لتشكيل PTFE من C_2F_4 ؟
- ارسم الوحدة المتكررة في PTFE.

طرح لدائن متعدد (الألكين)

نستعمل اللدائن بشكل واسع في جوانب عديدة من حياتنا اليومية. وقد أدى الاستعمال الكبير لمتعدد (الألكينات) إلى خلق مشكلة كبيرة في التخلص منها. إن خمولها الكيميائي هو أحد صفاتها المفيدة عندما تكون قيد الاستعمال. وبما أنها جزيئات ألكان ضخمة فهي مقاومة للهجوم الكيميائي. وبالتالي يمكن أن تستغرق مئات السنين لتتحلل عندما تُطمر في مواقع دفن النفايات. شاغلة بذلك مساحات لا يستهان بها. يخلق رمي متعدد (الألكينات) نفايات تلوث البيئة لقرون لأنها غير قابلة للانحطاط الحيوي (الشكل 19.13). من إحدى طرائق حل هذه المشكلة حرق متعدد (الألكينات) واستعمال الطاقة المنحررة

متكررة. تسمى الجزيئات التفاعلية الصغيرة التي تتفاعل لتكوين البوليمر المونوميرات (الموحدات). يمكن أن ترتبط حتى 10000 مونومير من الإثن بعضها مع بعض لتشكيل سلاسل متعدد (الإثن) الذي يستعمل بشكل شائع في صناعة الأكياس البلاستيكية. يمكن أن نكتب التفاعل كما يلي:



حيث يمثل n عدداً كبيراً جداً.

أو باستعمال الصيغ المنشورة:



الوحدة المتكررة من البوليمر هي القسم الموضوع بين قوسين.

يسمى التفاعل **بلمرة بالإضافة**. وكما في تفاعلات الإضافة

الأخرى. يتضمن التفاعل كسر الرابطة π في كل رابطة $C=C$

. ثم ارتباط المونوميرات بعضها مع بعض. تتبلر الألكينات الأخرى

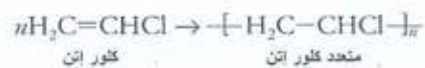
أيضاً لصناعة بلمرات بصفات مختلفة وتتضمن الأمثلة الأخرى

لمتعدد (الألكين) كلاً من بولي البروبين وبولي فينيل الإثن.



الشكل 17.13: بعض الأواني المفيدة في حياتنا اليومية والمصنوعة من متعدد الألكينات.

يمكن أيضاً أن نستعمل مستبدلات الألكينات مثل كلور الإثن كموحدات:



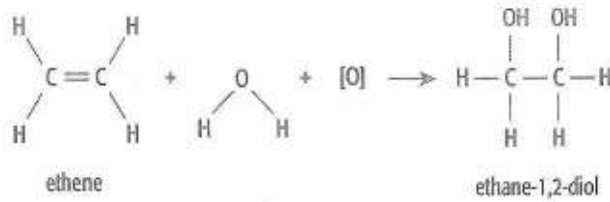
حيث n = عدد كبير جداً

أكسدة الألكينات

يمكن أكسدة الألكينات بمحلول منغنات (VII) البوتاسيوم الحمض الذي يعد عميل أكسدة قوياً. ستعتمد النواتج المتشكلة على الشروط المختارة للتفاعل.

محلول المنغنات (VII) الحمض الممدد البارد

إذا رَجَّ ألكين مع محلول ممدد محمض من أيونات المنغنات (VII) في درجة حرارة الغرفة، ينقلب اللون البنفسجي الشاحب إلى عدم اللون. يتحول الألكين إلى ديول. أي: مركب مجموعتي هيدروكسيد $(-OH)$.



يمكن استعمال هذا التفاعل طريقة اختبار فيما إذا كان المركب غير مشبع، على الرغم من أن اختبار اختفاء لون ماء البروم أكثر شيوعاً (انظر الصفحة 208).

اختبر معلوماتك

12

- a سم الصيغ المنشورة للمنتجات العضوية المتشكلة وارسمها. عندما يؤكسد البروين بمحلول بارد من منغنات (VII) البوتاسيوم الحمضة.
- b سم الصيغ المنشورة للمنتجات العضوية المتشكلة وارسمها. عندما يؤكسد البوت-2-ان بمحلول بارد من منغنات (VII) البوتاسيوم الحمضة.

محلول المنغنات (VII) المركز الساخن

تنكسر الرابطة $C = C$ في الألكين بشكل كامل تحت هذه الشروط القليظة. تتأكسد مجموعات $-OH$ في الديول المتشكل بداية إلى كيتونات وألدهيدات وحموض كربوكسيلية أو غاز ثنائي أكسيد الكربون. يعتمد المنتج الفعلي على ما يرتبط بذرات الكربون المتشكلة للرابطة $C = C$. يوضح الشكل 20.13 نواتج أكسدة كل نوع من المجموعات المرتبطة بذرة كربون في الرابطة $C = C$.



الشكل 19.13: شاطئ ملوث بنفايات متعددة (الألكينات) اللدنة.

في توليد الكهرباء. وكما رأينا في الصفحة 218 فإن حرق الهيدروكربونات بكمية زائدة من الأكسجين كانت النواتج ثنائي أكسيد الكربون والماء. وذلك لن يساعد في مكافحة الاحتراق العالمي، ولكنه سيساعد في حفظ مخزوننا من الوقود الأحفوري الذي يولد في الوقت الحاضر معظم الكهرباء. قد رأينا أيضاً أنه ينتج عن الاحتراق غير الكامل للهيدروكربونات أحادي أكسيد الكربون السام. بالإضافة إلى صعوبة فصل نفايات اللدائن الأخرى عن متعددة (الألكينات). وإذا حرق متعدد (كلور إتن) سينبعث غاز كلور الهيدروجين الحمضي الذي يجب تعديله قبل إطلاق النفايات الغازية في الجو.

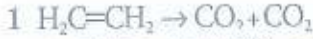
يقوم العلماء حالياً بتطوير لدائن قابلة للانحطاط الحيوي. وقد أصبح استعمالها أكثر شيوعاً لأن الناس ازدادوا وعياً للمشاكل المتعلقة بطرح متعدد (الألكينات).

اختبر معلوماتك

11

- a كيف يمكن الاستفادة من نفايات متعددة (الألكينات) للحفاظ على الوقود الأحفوري؟
- b لماذا ستضيف إجابتك القسم a مشكلة في زيادة الاحتراق العالمي؟
- c حرق دفعة من حبيبات نفايات متعددة (الإتن) في مرمدة صناعية غير كفوءة. سم الغاز السام الذي سينطلق.

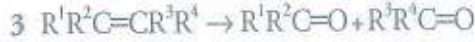
يمكننا أن نلخص الأكسدة في شروط عفيفة بثلاثة تفاعلات:



نحصل على ناتج أكسدة من جزيئة CO_2 إذا كانت ذرة الكربون مرتبطة بذرتي هيدروجين.



نحصل على ناتج أكسدة من مجموعة كربوكسيل $-COOH$ إذا كانت ذرة الكربون مرتبطة بذرة هيدروجين واحدة وبمجموعة ألكيل واحدة.



نحصل على ناتج أكسدة من مجموعة كيتون $C=O$ إذا كانت ذرة الكربون مرتبطة بمجموعتي ألكيل.

اختبر معلوماتك

a ما هو تأثير محلول منغنيات البوتاسيوم (VII) المركز الساخن الحمض في الألكين ما؟

ii لماذا يعد هذا التفاعل مفيداً للكيميائيين؟

b من المعروف أن الألكين هو إما بوت-1-إن أو بوت-2-إن. عندما

يسخن مع محلول منغنيات البوتاسيوم (VII) المركز الساخن الحمض

تنطلق فقاعات من ثنائي أكسيد الكربون. سم هذا الألكين.

c سخن بنت-2-إن مع محلول منغنيات البوتاسيوم (VII) المركز الساخن الحمض.

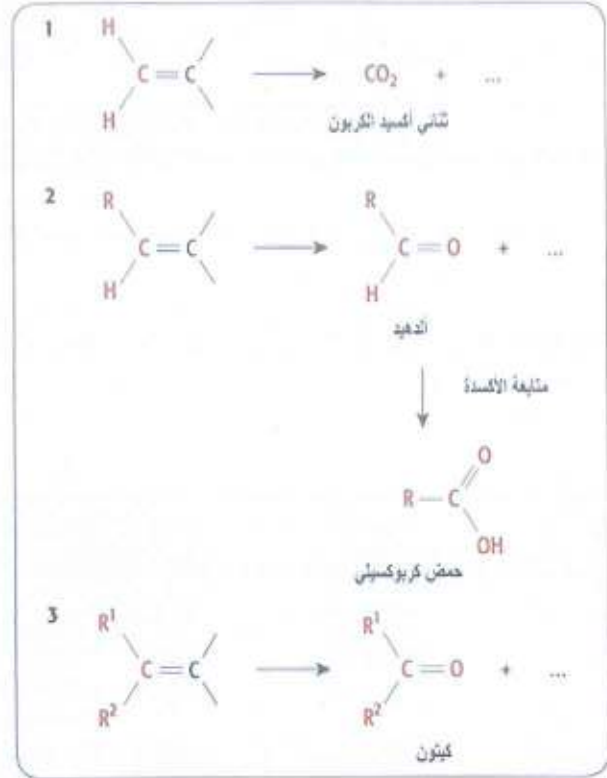
i ارسم الصيغ المنشورة للمنتجات وسم كلاً منها.

ii اكتب معادلة كيميائية موازنة لهذا التفاعل باستعمال $[O]$ لتظهر ذرات الأكسجين المشاركة في التفاعل.

d سخن 2-متيل بوت-2-إن مع محلول منغنيات البوتاسيوم (VII) المركز الساخن الحمض.

i ارسم الصيغ المنشورة للمنتجات وسم كلاً منها.

ii اكتب معادلة كيميائية موازنة لهذا التفاعل باستعمال $[O]$ لتظهر ذرات الأكسجين المشاركة في التفاعل.

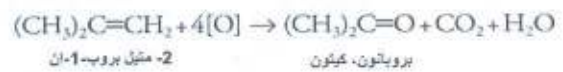


الشكل 20.13: الأكسدة بمحلول للمغنيات (VII) المركز الساخن.

لمعرفة ما يتشكل عندما يسخن 2-متيل بروب-1-إن مع منغنيات

البوتاسيوم المركزة انظر إلى المعادلتين 1 و 3 في الشكل 20.13.

يمكن تمثيل الأكسدة الفعالية بالمعادلة:



يمكن أن نستعمل هذا التفاعل لتعيين موضع الرابطة المزدوجة في

الألكينات الأكبر. ولتحقيق ذلك علينا تعيين هوية منتجات تفاعل

الأكسدة والعودة بالعكس لاستنتاج الألكين الأصلي. فمثلاً إذا

انبعث ثنائي أكسيد الكربون من الأكسدة، دلنا ذلك أن الرابطة

المزدوجة تتوضع بين ذرتي الكربون عند نهاية سلسلة الألكين.

الخلاصة

- الألكانات هي هيدروكربونات مشبعة صيغتها العامة C_nH_{2n+2} .
- الألكانات خاملة نسبياً لأنها غير قطبية. معظم الكواشف قطبية لا تتفاعل عادة مع الجزيئات غير القطبية.
- تستعمل الألكانات على نطاق واسع وقوداً. عندما تحرق بشكل كامل تنتج ثنائي أكسيد الكربون والماء. ومع ذلك، فإنها تنتج غاز أحادي أكسيد الكربون السام عندما تحرق بوجود كمية محدودة من الأكسجين. مثلاً في محرك السيارة.
- ينتج عن تكسير القطعات الأقل فائدة من التقطير الجزأ للنفط الخام مجموعة من الألكانات الأكثر فائدة بأوزان جزيئية أقل، فضلاً عن الألكينات.
- يمكن استبدال ذرات الكلور أو البروم في الألكانات بذرات الهيدروجين بوجود الأشعة فوق البنفسجية. فنتج هالوجينات الألكانات. ويسمى هذا تفاعل استبدال الجذور الحرة. تخضع الرابطين $Cl-Cl$ و $Br-Br$ لكسر خللي متجانس في ضوء الأشعة فوق البنفسجية. ينتج عنه الجذور الحرة الفعالة $Cl\cdot$ أو $Br\cdot$. ويتبع خطوة المبادرة هذه في الاستبدال بالجذور الحرة خطوات تنامي تنطوي على تفاعل سلسلي يولد جذور الهالوجين الحرة من جديد. تحدث خطوات الإنهاء عندما يتحد جذران حران مع بعضهما البعض.
- الألكينات هي هيدروكربونات غير مشبعة تحتوي على رابطة مزدوجة واحدة كربون-كربون تتكون من رابطة σ ورابطة π ولها الصيغة العامة C_nH_{2n} .
- الألكينات أكثر فعالية من الألكانات لأنها تحتوي على الرابطة π . التفاعل المميز للألكينات هو تفاعل الإضافة، الذي يحدث عبر الرابطة π :
- ينتج الإثنان عندما يتفاعل الإثن مع الهيدروجين على حفاز النيكل.
- ينتج 1,2-ثنائي بروم الإثن عندما يتفاعل الإثن مع البروم في درجة حرارة الغرفة.
- ينتج كلور الإثن عندما يتفاعل الإثن مع كلوريد الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة.
- ينتج الإتانول عندما يتفاعل الإثن مع بخار الماء بوجود حمض الفسفور المركز H_3PO_4 حفازاً.
- يتفاعل البروم مع الإثن بألية ضم إلكتروفيلي. يقبل الإلكترون قبل زوجاً من الإلكترونات من ذرة أو مركز غني بالإلكترونات. في هذه الحال هو الرابطة π . يتشكل مركب متوسط من الكريكاتيون بعد إضافة ذرة البروم الأولى. يتفاعل هذا بسرعة مع أيون البروميدي لتشكل 1,2-ثنائي بروم الإثن.
- تنتج الألكينات العديد من البلمرات المفيدة بالبلمرة بالإضافة. مثلاً، يُصنع متعدد الإثن من $CH_2 = CH_2$ ويُصنع متعدد كلور الإثن من $CH_2 = CHCl$.
- يعد التخلص من نفايات متعدد الألكين اللدنة صعباً بمقدار ما هي خاملة كيميائياً وغير قابلة للانحطاط الحيوي.
- عندما تحرق تنتج نفايات اللدائن منتجات سامة مثل كلوريد الهيدروجين من PVC (متعدد كلور الإثن).
- تعطي الأكسدة اللطيفة للألكينات محلول منغنيات البوتاسيوم (VII) الممدد البارد المخمض؛ الديبول. بينما يحطم محلول المنغنيات (VII) المركز الساخن الروابط $C=C$ ويعطي منتجي أكسدة. يتعين منتجي الأكسدة المتشككين يمكن تعرف موضع الرابطة $C=C$ في الألكين الأصل.

أسئلة نهاية الفصل

1. من الألكانات كل من: 2-متيل بنتان و3-إثيل بنتان و2,3-ثنائي متيل بنتان.

أ. اذكر لكل منها:

أ. الصيغة الجزيئية

أ. الصيغة البنوية

أ. الصيغة المنشورة

أ. الصيغة الهيكلية

ب. اذكر الصيغة العامة المستعملة في تمثيل الألكانات.

ج. اثنان من الألكانات في هذا السؤال هما متصاوغان. عين هذين المركبين وعين نوع تصاوغهما.

د. عرف المتصاوغات باستعمال الحدود من الجزء a من هذا السؤال.

هـ. سم الألكان ذا الصيغة البنوية: $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$

2. أ. الألكانات هي هيدروكربونات مشبعة. ما معنى كل من الكلمتين «مشبعة» و«هيدروكربونات».

ب. فسر لماذا تكون الألكانات خاملة عموماً.

ج. اكتب معادلات رمزية موازنة للاحتراق الكامل لكل من:

أ. المتان

أ. الإيثان.

3. استعمل الفقرة أدناه ومعرفتك الخاصة في اجابة الأسئلة اللاحقة.

يتفاعل المتان مع البروم ليعطي بروم متان وبروم الهيدروجين. تُسمى آلية التفاعل الاستبدال بالجذور الحرة وتتضمن انشطاراتاً خليةً للروابط الكيميائية. يسير التفاعل بخطوات المبادرة والتنامي والإنهاء.

أ. بأي آلية يتفاعل البروم مع المتان؟

ب. اكتب معادلة رمزية موازنة لهذا التفاعل.

ج. تكسر الروابط في هذا التفاعل. ما هو نوع هذا الكسر؟

د. ما هي الشروط الضرورية اللازمة لهذا التفاعل؟ ولماذا؟

هـ. اكتب لهذا التفاعل معادلة من أجل:

أ. خطوة المبادرة.

أ. خطوة التنامي.

أ. خطوة الإنهاء.

4. في تفاعل شبيه بذاك في السؤال 3، يتفاعل 1.50 غ من الإيثان مع الكلور وينشكّل 1.29 غ من كلور إيثان. (الكتل

المولية: (الكتل المولية: A_r values: $H = 1.0, C = 12.0, Cl = 35.5$) احسب مايلي:

أ. عدد مولات الإيثان المستعملة.

ب. عدد مولات كلور إيثان المتشكّلة.

ج. النسبة المئوية للمردود.

د. عدد غرامات كلور إيثان التي ستتتشكّل إذا كانت النسبة المئوية للمردود 60%.

5. من الألكينات كل من: البروين ومقرون- بنت-2- إن (*cis - pent - 2 - ene*) ومفروق- بنت-2- إن (*trans - pent - 2 - ene*)

أ. اذكر لكل منها:

i. الصيغة الجزيئية

ii. الصيغة البنوية

iii. الصيغة المنشورة

iv. الصيغة الهيكلية

ب. اذكر الصيغة العامة المستعملة في تمثيل الألكينات.

ج. اثنان من هذه الألكينات متصاوغان. عينهما.

د. لماذا لا يمكن تغيير أحد هذين المتصاوغين إلى الآخر في درجة حرارة الغرفة.

هـ. اذكر الصيغ المنشورة وأسماء الألكينات الأربعة ذات الصيغة الجزيئية: C_4H_8 .

و. للمركب 3-مethyl-2-إن مصاوغان اثنان: مقرون-مفروق. ارسهما مع التسمية.

6. اذكر المعادلات الرمزية الموازنة للتفاعلات التالية باستعمال الصيغ البنوية.

أ. البروين مع البروم.

ب. البروين مع الهيدروجين. سم الحفّاز المستعمل وما هي العملية الصناعية التي تستعمل تفاعلاً مشابهاً؟

ج. البروين مع بروم الهيدروجين. اذكر الصيغة البنوية لكل من المنتجات الممكنة.

د. البروين مع بخار الماء الساخن (الهبال). اذكر الصيغة البنوية لكل من المنتجات الممكنة. اذكر صيغة الحفّاز المستعمل.

7. أ. الألكينات هي هيدروكربونات غير مشبعة. ما معنى «غير مشبعة».

ب. صف الربط بين ذرتي الكربون في الإثن.

ج. صف شكل جزيئة الإثن وارسمها. ذاكر جميع زوايا الروابط.

د. اشرح معنى الحد «مجموعة وظيفية». ماهي المجموعة الوظيفية الموجودة في الألكينات جميعاً؟

هـ. صف اختباراً كيميائياً بسيطاً لتعيين فيما إذا كان هيدروكربون مجهول غير مشبع. صف النتائج عندما يكون الاختبار إيجابياً.

8. استعمل الفقرة أدناه ومعرفتك الخاصة في اجابة الأسئلة اللاحقة.

يتفاعل الإثن مع البروم ليعطي 1,2-ثنائي بروم إثن منتجاً وحيداً. آلية التفاعل إضافة إلكتروفيلية وتنضمن انشطاراً متغابراً للروابط الكيميائية. تسلك جزيئة البروم سلوك الإلكتروفيل في هذا التفاعل.

أ. بأي آلية يتفاعل البروم مع الإثن؟

ب. اكتب معادلة رمزية موازنة لهذا التفاعل.

ج. تكسر الروابط في هذا التفاعل. ما هو نوع هذا الكسر؟

د. أظهر آلية التفاعل بأكمل ما تستطيع باستعمال الأسهم المتعرجة.

هـ. أي مادة هنا لها سلوك الإلكتروفيل؟ ما المقصود بالحد «إلكتروفيل»؟

9. في تفاعل شبيه بذاك في السؤال 8، يتفاعل 2.80 غ من الإثن مع الكلور ويتشكل 8.91 غ من ثنائي كلور إثن.
(الكتل المولية: (الكتل المولية: $A, \text{ values: } H = 1.0, C = 12.0, Cl = 35.5$) احسب مايلي:

- عدد مولات الإثن المستعملة.
- عدد مولات ثنائي كلور إثن المتشكلة.
- النسبة المئوية للمردود.
- عدد غرامات ثنائي كلور إثن التي تنتج إذا كانت النسبة المئوية للمردود 80.0%.

10. تعد الألكينات من المواد الكيميائية المهمة في الصناعة. وعلى وجه الخصوص كمواد أولية في صناعة البلمرات. يمكن أن يستعمل الإثن لتحضير متعدد(الإثن). يستعمل الإثن لتحضير كلور الإثن الذي يستعمل بدوره لتحضير متعدد(كلور الإثن). كما يستعمل الإثن أيضاً لتحضير رباعي فلور الإثن الذي يستعمل لتحضير متعدد(رباعي فلور الإثن).

- استعمل الصيغ المنشورة لكتابة معادلة لتحضير متعدد(كلور الإثن) من كلور الإثن.
- لماذا تسبب نفايات متعدد(الألكينات) مشاكل في مواقع طمر النفايات.
- يمكن أن يُطلق حرق البلمرات الهالوجينية مثل PVC منتجات سامة مثل HCl في البيئة. اشرح كيف يمكن إنقاص ذلك إلى حدوده الدنيا.

14 هالوجينات الألكانات

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- تذكر كيمياء هالوجينات الألكانات باعتماد مايلي أمثلة:
 - تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي الثانية لبروم الإيثان: الحلمهة، وتكوين النثريلات، وتكوين الأمينات الأولية بالتفاعل مع الأمونيا.
 - حذف بروم الهيدروجين من 2-بروم البروبان.
 - وصف آلية تفاعل الاستبدال النكليوفيلي (بشكل الألبتين S_N1 و S_N2) في هالوجينات الألكانات.

- تفسير التفاعلية المختلفة لهالوجينات الألكانات (مع الإشارة بوجه خاص إلى الحلمهة وإلى القوة النسبية للروابط كربون- هالوجين $C-Hal$).
- شرح استعمالات فلور الألكانات، وفلور هالوجين الألكانات أي: CFCs، من حيث خمولها الكيميائي النسبي مواداً مخدرة، ومعوقات لهب، ولدائن.
- تفهم القلق بشأن تأثير كلور فلور الألكانات في طبقة الأوزون.

1.14 المقدمة

يمكن أن ننظر إلى هالوجينات الألكانات أنها ألكانات استبدلت فيها بذرة هيدروجين واحدة أو أكثر ذرة هالوجين أو أكثر.



الشكل 1.14: إذا خضعت مرة لعملية جراحية، فعليك التوجه بالشكر إلى هالوجين ألكان بفعله أخلدت للنوم. ربما سمعت بمخدر قديم يسمى الكلوروفورم. اسمه المنهجي ثلاثي كلور الميثان. حالياً يمكن أن تعطى غاز معروف باسم "هالوتان":



الهالوجينات هي عناصر الفصيلة VII من الجدول الدوري وهي: الفلور (F) والكلور (Cl) والبروم (Br) واليود (I).

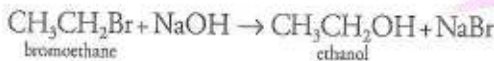
الصفة العامة لأبسط هالوجينات الألكانات التي تحتوي جزيئتها ذرة هالوجين واحدة هي $C_nH_{2n+1}X$ ، حيث X هي F أو Cl أو Br أو I .

2.14 تفاعلات الاستبدال

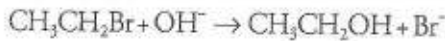
النكليوفيلي

1 تفاعلات الاستبدال بالقلويات. $OH^-(aq)$

عندما يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم في الماء إلى هالوجين ألكان يحدث تفاعل استبدال نكليوفيلي. ويتشكل منتج عضوي هو الكحول:



يمكن أيضاً أن نكتب هذه المعادلة على الشكل:



يتصرف أيون الهيدروكسيد هنا كنكليوفيل لأنه يمنح زوجاً من

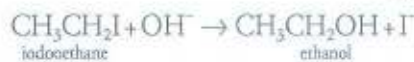
الإلكترونات. لهذا يسمى هذا التفاعل الاستبدال النكليوفيلي.

يُجرى التفاعل تحت التقطير المرتد في المختبر. يمكننا ذلك من

تسخين مزيج التفاعل



ينطوي الاستبدال على كسر الرابطة كربون-هالوجين. تساعدنا طاقات الرابطة (الجدول 1.14) في تفسير سرعات التفاعل. لاحظ أن الرابطة $C-I$ هي الأضعف وبالتالي كسرها هو الأسهل لتشكل أيون I^- أثناء تفاعل الاستبدال. يظهر ذلك بوضوح من المعادلة الأيونية:



وثمة المزيد عن آلية الاستبدال النكليوفيلي في الصفحتين 218 و 219.

الرابطة	طاقة الرابطة / كيلو جول مول ⁻¹
C-F	467 (الرابطة الأقوى)
C-Cl	346
C-Br	228
C-I	228 (الرابطة الأضعف)

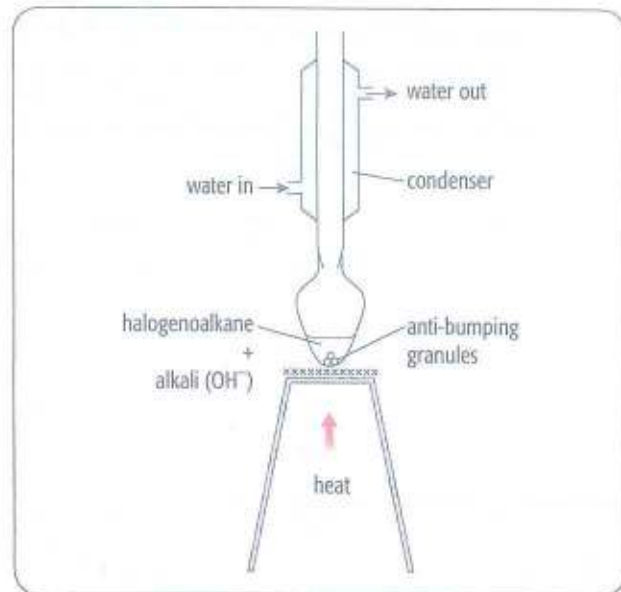
الجدول 1.14: قيم طاقة الرابطة لروابط كربون-هالوجين.

اختبر معلوماتك

1. لماذا حلمهة هالوجين الألكان بأيونات $\text{OH}^- (aq)$ أسرع من الحلمهة بجزيئات الماء؟
2. اشرح لماذا يمكن استعمال محلول نترات الفضة في تفصي سرعة حلمهة هالوجين الألكانات. اذكر المعادلات الأيونية لتشكيل الرواسب.

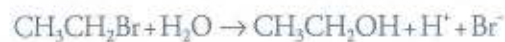
2 الاستبدال بأيونات السيانيد، CN^- (في الإيثانول)

إن النكليوفيل في هذا التفاعل هو CN^- . لإجراء التفاعل، يُسخن المحلول الإيثانولي لسيانيد البوتاسيوم، KCN (معروف كمحلول إيثانولي أو كحولي).



الشكل 2.14: جهاز التقطير المرتد لحلمهة هالوجين الألكان.

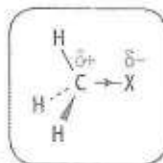
بدون تبخر المركبات العضوية الطيارة في قارورة التفاعل. يوضح الشكل 15.2 هذا الجهاز. تحدث تفاعلات مماثلة مع هالوجينات الألكانات الأخرى ولكن مع اختلاف سرعة التفاعل. يمكننا تقصي سرعة الحلمهة باستعمال محلول نترات الفضة، حيث يقوم الماء في محلول نترات الفضة بدور النكليوفيل مشكلاً الكحول. يسمى التفاعل **الحلمهة** (التحلل بالماء)، وهو تفاعل يشبه كثيراً ذاك الذي يحدث مع القلويات:



ولكن الحلمهة بالماء أبطأ من تلك بـ $\text{OH}^- (aq)$. لأن أيون الهيدروكسيد المشحون سلباً نكليوفيل أكثر فعالية من جزيئة الماء. من المعادلة أعلاه، يمكنك أن ترى أن التفاعل ينتج أيون هاليد. في هذه الحال Br^- . تم استعمال محلول نترات الفضة للكشف عن أيونات الهاليد. تذكر أن الكلوريدات تعطي راسباً أبيضاً (من كلوريد الفضة)، وتعطي البروميدات راسباً أبيض مصفراً (بروميد الفضة) وتنتج اليوديدات راسباً أصفر شاحباً (يوديد الفضة). يمكن بقياس الزمن اللازم لظهور العكر في أنابيب الاختبار المحوية على هالوجين الألكانات ومحلول نترات الفضة تعرف مايلي:

- أن تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي الأسرع تحدث مع يود الألكانات.
- أن تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي الأبطأ تحدث مع فلور الألكانات.

الفصل 12 أن النكليوفيلات مانحة زوج إلكترون وتنجذب للذرات الفقيرة بالإلكترونات. تكون الرابطة كربون-هالوجين مستقطبة لأن الهالوجين أكثر كهروسلبية من الكربون. وبالتالي تحمل ذرة الكربون شحنة جزئية موجبة لأن الزوج الإلكتروني في الرابطة كربون-هالوجين ينسحب مقترباً من ذرة الهالوجين (الشكل 3.14). يستبدل النكليوفيل بذرة الهالوجين في تفاعل الاستبدال.



الشكل 3.14: الرابطة كربون-هالوجين مستقطبة.

ثمة إثتان يمكن أن يحدثا في تفاعلات الاستبدال النكليوفيلي في هالوجينات الألكانات. تتعين الآلية بنية هالوجين الألكان الداخل في التفاعل.

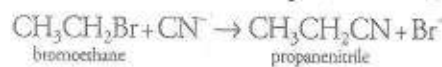
الآلية في هالوجينات الألكانات الأولية (S_N2)

يرتبط الهالوجين في هالوجينات الألكانات الأولية بذرة كربون ترتبط بدورها بذرة كربون أخرى وبذرتي هيدروجين. يعني ذلك أن ذرة الكربون المرتبطة بهالوجين ترتبط بمجموعة الكيل واحدة. مثلاً إن 1-كلور بروبان، $CH_3CH_2CH_2Cl$ هالوجين ألكان أولي. وقد نظرنا في حلمة بروم الإثن وهو هالوجين ألكان أولي آخر. في الصفحتين 216 و 217 تعلمنا حلمة هالوجين ألكان أولي آخر. يوضح الشكل 4.14 آلية ذلك التفاعل.

يقدم أيون OH^- زوجاً إلكترونياً لذرة الكربون ذات الشحنة δ^+ مشكلاً رابطة مشتركة جديدة. وفي الوقت نفسه، تنكسر الرابطة $C-Br$ ، وتأخذ ذرة Br كلا الإلكترونين في الرابطة وتغادر على شكل أيون Br^- .

تسمى هذه الآلية S_N2 . يرمز «S» للاستبدال. ويرمز «N» للنكليوفيلي. ويخبرنا العدد «2» أن سرعة التفاعل (التي تتعين بالخطوة الأبطأ في الآلية) تشتمل على نوعين متفاعلين. أظهرت لنا التجارب أن السرعة تعتمد على كل من تركيز هالوجين الألكان وتركيز أيونات الهيدروكسيد الموجودة.

لسيانيد البوتاسيوم) تحت التقطير المرتد مع هالوجين الألكان. المعادلة الأيونية لهذا التفاعل هي:



لاحظ أنه في التفاعل مع أيون السيانيد أضيفت ذرة كربون أخرى لسلسلة هالوجين الألكان الأصلية.

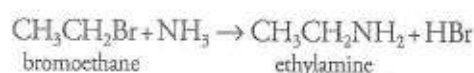
نحتاج في بعض الأحيان، إلى مركب جديذ بذرة كربون اضافية زيادة عما هو متوافر من مادة عضوية خام (المركب الابتدائي).

لذلك إذا كان بإمكاننا تحويل المركب الابتدائي إلى هالوجين ألكان يمكن بعدها إجراء تقطير مرتد عليه مع محلول KCN الإثنولي لتحضير النتريل بالعدد الصحيح المطلوب من ذرات الكربون.

3 الاستبدال بالأمونيا، NH_3

(في الإثنول)

إذا سخن هالوجين الألكان مع كمية زائدة من الأمونيا المذابة في الإثنول تحت الضغط، يتشكل أمين.



النكليوفيل هنا هو جزيئة الأمونيا. يعد إثيل أمين من الأمينات الأولية لأن ذرة النيتروجين ترتبط بمجموعة الكيل واحدة فقط. إذا لم تكن الأمونيا بكمية زائدة حصلنا على مزيج من منتجات الأمين. لأن الأمين الأولي نفسه يلعب دور النكليوفيل وسيهاجم جزيئات هالوجين الألكان، مشكلاً أمينات ثانوية وهكذا.

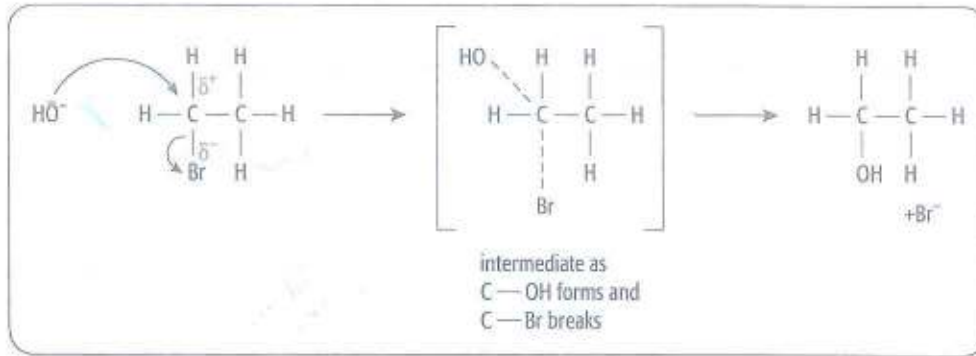
اختبر معلوماتك

2 لماذا تستطيع جزيئات الأمونيا والأمين أن تلعب دور النكليوفيل؟

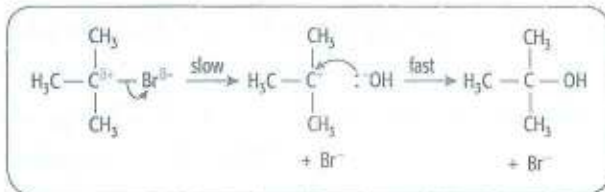
3.14 آلية الاستبدال النكليوفيلي

في هالوجين الألكانات

إن العديد من تفاعلات هالوجينات الألكانات هي استبدال نكليوفيلي. بهاجم النكليوفيل في هذه التفاعلات ذرة الكربون المرتبطة بهالوجين. تذكر من



الشكل 4.14: آلية الاستبدال النكليوفيلي في هالوجين ألكان أولي.



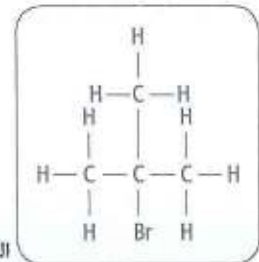
الشكل 6.14: آلية الاستبدال النكليوفيلي في هالوجين ألكان ثالثي.

اختبر معلوماتك

3 وضح آلية حلمهة 1-كلور بروبان. $CH_3CH_2CH_2Cl$ بقلوي. باستعمال الأسهم المتعرجة المناسبة.

الآلية في هالوجينات الألكانات الثالثية (S_N1)

في هالوجينات الألكانات الثالثية تكون ذرة الكربون المرتبطة بذرة الهالوجين مرتبطة أيضاً بثلاث ذرات كربون أخرى (مجموعات الألكيل). مثال ذلك 2-بروم-2-مethyl بروبان الذي تظهر بنيته في الشكل 5.14.



الشكل 5.14: هالوجين ألكان ثالثي.

عميل واحد. وهو في هذه الحال تركيز هالوجين الألكان. يعد كسر الرابطة $C-Br$ مثال الكسر المتغير للرابطة المشتركة (انظر الصفحة 196). يتشكل أيون Br^- مرة أخرى كما في الآلية S_N2 . ولكن يتشكل أيون الكربوكاتيون في هذه الحال. لا يحدث هذا الأمر مع هالوجينات الألكانات الأولية لأن الكربوكاتيونات الثالثية أكثر ثباتاً من الأولية. تميل مجموعات الألكيل إلى تحرير الإلكترونات للذرات المرتبطة بها. وبالتالي فللكربوكاتيون الثالثي ثلاث مجموعات ألكيل تمنح الإلكترونات باتجاه ذرة الكربون المشحونة إيجابياً مما يخفف كثافة شحنتها. ويجعلها أكثر ثباتاً من الكربوكاتيون الأولي الذي يمتلك مجموعة ألكيل واحدة فقط. تحرر الإلكترونات (الشكل 7.14). من المرجح أن كلا من الآليتين S_N1 و S_N2 يلعب دوراً في الاستبدال النكليوفيلي في هالوجينات الألكانات الثانوية.

اختبر معلوماتك

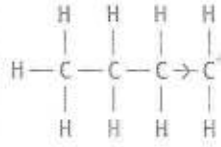
ا. ارسم بنية (الصيغة المنشورة) 2-كلور-2-مethyl بوتان.
ب. وضح آلية حلمهة 2-كلور-2-مethyl بوتان بقلوي.

يتفاعل هالوجين الألكان الثالثي مع أيون الهيدروكسيد بالآلية

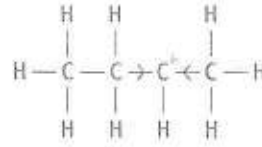
من خطوتين. في الخطوة الأولى في الآلية تكسر الرابطة كربون-هالوجين فيتشكل كربوكاتيون ثالثي يُهاجم مباشرة بأيون

الهيدروكسيد (الشكل 6.14). تسمى هذه الآلية S_N1 .

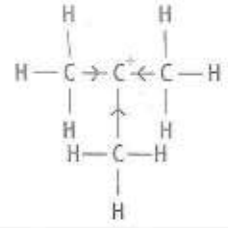
ويُبدل الرقم «1» أن سرعة التفاعل تعتمد فقط على



primary carbocation
(least stable)



secondary carbocation



tertiary carbocation
(most stable)

الشكل 15.7: منحى ثباتية الكاربوكاتيونات الأولية والثانوية والثالثية.

5.14 استعمالات هالوجينات الألكانات

من النادر وجود هالوجينات الألكانات بشكل طبيعي ولكنها مهمة في الصناعة الكيميائية. تُحضر في أغلب الأحيان مواد متوسطة لتحضير مواد أخرى، ولكن لها استعمالاتها الخاصة بها. لقد رأينا فعلاً في بداية هذا الفصل كيف أن بعض هالوجينات الألكانات مواد تخدير مهمة، مثل 2-بروم-2-كلور-1,1,1-ثلاثي فلور الإيثان (هالوثان).

تستعمل هالوجينات الألكانات أيضاً كمعوقات لهب، فإدخال ذرة هالوجين في ألكان يخفض بشكل كبير قابليته للاشتعال. تصبح المادة الملتهبة أكثر أماناً إذا عولجت بمعوق لهب، إن حشوات الوسائد هي مثال المواد الملتهبة التي يمكن معالجتها بهذه الطريقة (الشكل 8.14).

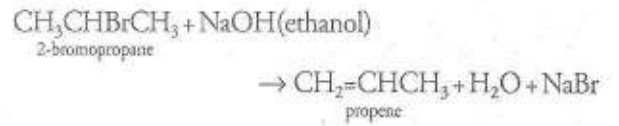
تعد صناعة اللدائن استعمالاتاً آخر لهاالوجينات الألكانات. فمتعدد فينيل كلوريد PVC واحد من اللدائن الأكثر شيوعاً. واسمه المنهجي متعدد(كلور الإيثان). يحضر للموجود المسمى كلور الإيثان، والمستعمل في صناعة PVC من 1,2-ثنائي كلور الإيثان. إن البطانة غير اللاصقة لقفور الطبخ هي أيضاً



الشكل 8.14: وجدت بعض هالوجينات الألكانات استعمالات كمعوقات لهب.

4.14 تفاعلات الحذف

تخضع هالوجينات الألكانات أيضاً لتفاعلات الحذف. يتضمن تفاعل الحذف فقد جزيئة صغيرة من الجزيئة العضوية الأصلية. وفي حال هالوجينات الألكانات تكون هذه الجزيئة الصغيرة هي فعلياً هاليد الهيدروجين مثل HCl أو HBr . والكاشف المستعمل في تفاعلات الحذف هو هيدروكسيد الصوديوم الإيثانولي:



فقدت جزيئة 2-بروم بروبان الأصلية ذرة H وذرة Br ويمكن عتھا حذف HBr من هالوجين الألكان. يسلك أيون OH^- الإيثانولي سلوك القلوي. فيقبل H^+ من هالوجين الألكان لينشكّل الماء. تنكسر الرابطة $C-Br$ بشكل متغاير مشكلة أيون Br^- ومخلقة منتجاً عضوياً من الألكين.

لاحظ أهمية الشروط المستعملة في التفاعلات العضوية.

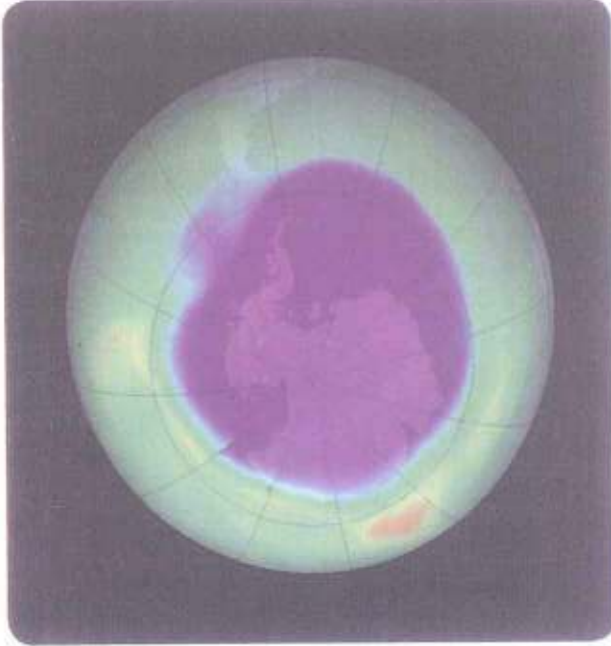
يحدث تفاعل استبدال نكليوفيلي وينتج كحول إذا استعملنا $NaOH(aq)$. ويحدث تفاعل حذف وينتج ألكين إذا استعملنا

$NaOH(ethanol)$.

اختبر معلوماتك

5 اكتب معادلة موازنة لتفاعل بروم الإيثان مع هيدروكسيد الصوديوم الإيثانولي.

القادم من الشمس الروابط $C - Cl$ في جزيئات CFC فتتحرر ذرات الكلور شديدة التفاعلية والتي تسمى جذور الكلور الحرة. تتفاعل جذور الكلور الحرة هذه مع جزيئات الأوزون. لقد قُدِّر في تعاقب التفاعلات السلسلية أن كل جذر كلور حر يستطيع أن يخرّب مليون جزيئة أوزون (الشكل 9.14).



الشكل 9.14: أدى حظر استعمال CFCs إلى أن ثقب طبقة الأوزون فوق القطب الجنوبي بدأ الآن بالانكماش.

عاجت الحكومات المشكلة. وحظرت معظم الدول الصناعية استعمال CFCs. كما طور الكيميائيون مركبات جديدة مثل HFCs هيدرو فلور الكربونات للبرادات. والحلّالات الهوائية. تتحلطم هذه المركبات بسرعة فور حررها في الهواء بسبب وجود الهيدروجين في جزيئاتها وبالتالي لا تصل مطلقاً إلى طبقة الأوزون. ثمّة حالياً إشارات على تعافي طبقة الأوزون من تأثيرات كلور فلور الألكانات. ينقل الثقب في طبقة الأوزون بشكل بطيء جداً.

اختبر معلوماتك

6 كيف يمكن لمثل هذه المركبات الحاملة CFCs أن تسبب تخریباً كبيراً في طبقة الأوزون؟

«هالوجين بلمر». اسمه متعدد(رباعي فلور الإتن). إن قوة الرابطة $C - F$ تعني أنه يمكن استعماله في درجات حرارة عالية أثناء الطبخ بدون أن تكسر.

الحقيقة

غالباً ما تعرف البطانة غير اللاصقة لقمور الطبخ باسمها التجاري. تفلون (Teflon (R). وقد وجدت هذه المادة حالياً استعمالاً في شفرات التزحلق على الجليد بسبب خمولها وخواص «احتكاكها للنخفض».

كلور فلور الكربون CFCs

يسمى الكيمائيون كلور فلور الألكانات. وهي مركبات عضوية خاملة كيميائياً (غير تفاعلية أبداً)، وغير قابلة للالتهاب وغير سامة. جعل هذه الميزات CFCs الطيارة مفيدة كحلالة هوائية دافعة، ومذيبات، وكغاز للتبريد في البرادات. استعملت أيضاً كعامل نفخ للبلمرات مثل متعدد ستيرين المتوسع. ويعد ثنائي كلور ثنائي فلور متان مثلاً CFC المستعملة لهذا الغرض. عندما اكتشفت هذه المركبات في الثلاثينيات من القرن التاسع عشر، لم يستطع الناس أن يروا أي سيئة لاستعمال هذه «المركبات العجيبة» الجديدة. إلا أن CFCs قد تسببت بمشكلات بيئية جديدة كاستنزاف طبقة الأوزون في طبقات الجو العليا التي تحمي الأرض بامتصاص الأشعة فوق البنفسجية UV الخطرة التي تصل من الشمس.

الحقيقة

عندما حضر الكيميائي الأمريكي توماس ميدجلي أول CFC في عام 1930، أظهر طبيعته غير السامة وغير القابلة للالتهاب لجمعية الكيمياء الأمريكية باستنشاق الغاز ملئ رثتيه ومن ثم استعماله لإطفاء لهب شمعة.

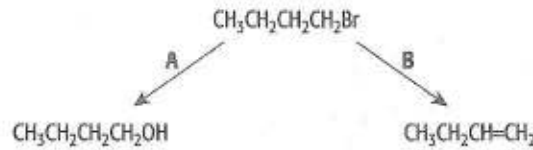
لقد تبين أن CFCs غير تفاعلية في الشروط الطبيعية. ولكنها تصبح مختلفة في طبقات الجو العليا. يمكن لـ CFCs أن تبقى في الجو لحوالي مئة عام، وتنتشر إلى طبقة الستراتوسفير وهنا تبدأ المشكلة. يكسر الضوء فوق البنفسجي UV

الخلاصة

- إذا استبدلت واحدة أو أكثر من ذرات الهالوجين بذرات الهيدروجين في الألكان، يسمى المركب هالوجين الألكان.
- يود الألكانات هي الأكثر تفاعلية من بين هالوجينات الألكانات، في حين أن فلور الألكانات هي الأقل تفاعلية. ويُفسر هذا حسب منحى قوة الروابط كربون-هالوجين. إن الرابطة $C-F$ هي الأقوى، في حين أن الرابطة $C-I$ هي الأضعف. ولذلك يمكن كسرها بسهولة كبرى.
- تتعرض هالوجينات الألكانات للهجوم من قبل النكليوفيلات. يحدث هذا لأن الكربون المرتبط بالهالوجين يحمل شحنة جزئية موجبة بسبب الكهرسلبية الأعلى للهالوجين. تخضع هالوجينات الألكانات لاستبدال نكليوفيلي.
- تشمل النكليوفيلات المناسبة القلويات المائية $OH^-(aq)$ ، والسيانيد CN^- ، والأمونيا NH_3 .
- يعرف التفاعل مع أيونات OH^- (أو مع الماء باللمهة ويتشكل كحول).
- تخضع هالوجينات الألكانات أيضاً لتفاعلات الحذف عند تسخينها مع هيدروكسيد الصوديوم الإثنولي. مشكلة الألكينات.
- لهالوجينات الألكانات العديد من الاستعمالات بما في ذلك مواد التخدير ومعوقات اللهب والمذيبات وخضير اللدائن.
- لقد كانت مشتقات كلور فلور الألكان مسؤولة عن إتلاف طبقة أوزون الأرض وثمة الآن مركبات بديلة خاملة، مثل فلور الألكان، ليحل في الاستعمال محل مركبات الكربون الكلورية الفلورية CFCs.

أسئلة نهاية الفصل

1. يخضع 1-بروم بوتان لتفاعلات عندما يسخن كما هو موضح بالتفاعلين A و B.



- أ. اذكر الكواشف المستعملة في كل من التفاعلين A و B.
- ب. كُـرّر التفاعل A باستعمال 1-يود بوتان بدلاً من 1-بروم بوتان. اشرح أية اختلافات ملاحظة في سرعة التفاعل.
- ج. ماهو نوع التفاعل العضوي A؟
- د. وضح آلية التفاعل A.
- هـ. كُـرّر التفاعل A باستعمال 2-بروم 2-مethyl بروبان بدلاً من 1-بروم بوتان.
- أ. سم المركب العضوي المتشكل.
- ii. تختلف آلية التفاعل مع 2-بروم 2-مethyl بروبان عن آلية التفاعل A. صف هذا الاختلاف.
- و. ما هو نوع التفاعل B؟
- ز. إذا كُـرّر التفاعل B باستعمال 2-بروم بوتان. سم المنتج العضوي الآخر الذي يمكن أن يتشكل فضلاً عن المنتج الظاهر أعلاه.

2. استعمل بروم كلور ثنائي فلور ميثان في مطافئ الحريق. وقد وجد أن نواتج تفككه سامة.

- أ. ارسم الصيغة المنشورة لبروم كلور ثنائي فلور ميثان.
- ب. أدخل CF_3CH_2F كبديل مختلف مركبات CFCs في التبريد والخلاطات الهوائية. سم هذا المركب.
- ج. ما هي المشكلة البيئية الرئيسية التي تتسبب بها مركبات CFCs؟

15 الأغوال والإسترات

الحصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- استذكار كيمياء الأغوال، باعتماد الإتانول مثلاً:
- الاحتراق
- الاستبدال لإعطاء هالوجينات الألكيل
- التفاعل مع الصوديوم
- الأكسدة إلى مركبات الكربونيل والأحماض الكربوكسيلية
- نزع الماء للحصول على الألكينات
- تشكل الإستر
- تصنيف مركبات الهيدروكسي (الأغوال) إلى أغوال أولية وثانوية وثالثية

- اقتراح تفاعلات مميزة مثلاً: الأكسدة اللطيفة
- وصف تشكل الإسترات من الحموض الكربوكسيلية باستعمال إتانوات الإثيل مثلاً.
- وصف الحلمهة الحمضية والقلوية للإسترات.
- ذكر الاستخدامات التجارية الرئيسية للإسترات، مثلاً المذيبات والعطور والمنكهات.

1.15 مقدمة - الأغوال

تعد الأغوال جزيئات عضوية تحتوي مجموعة الهيدروكسيل $-OH$ وعند إدخال مجموعة هيدروكسيل واحدة في جزيئة الألكان، تكون الصيغة العامة للأغوال هي $C_n H_{2n+1} OH$. تجري تسمية الغول بإضافة المقطع «ول» إلى نهاية اسم الألكان. على سبيل المثال يسمى $CH_3 OH$ متانول. ومن أجل جزيئات الأغوال ذات عدد ذرات الكربون ثلاثة ويزيد، يشار إلى موضع زمرة الهيدروكسيل برقم للدلالة على أي من ذرات الكربون المرتبطة بزمرة الهيدروكسيل $-OH$. يعطي الشكل 1.15 بعض الأمثلة.

يصنف البروبان - 1 - أول على أنه **غول أولي**. تتصل ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة $-OH$ بذرة كربون أخرى واحدة (أو مجموعة ألكيل). أما البروبان - 2 - أول فهو **غول ثانوي** نظراً لاتصال ذرة الكربون المرتبطة بمجموعة $-OH$ بذرتي كربون أخريين (أو زمري ألكيل). وعند اتصال ثلاث مجموعات ألكيل، يعد 2- مثيل بروبان - 2 - أول **غولاً ثالثياً**.

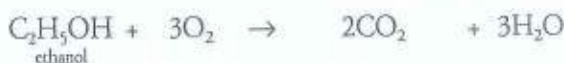
تمتلك الأغوال درجات غليان أعلى من المتوقع بمقارنتها مع الجزيئات العضوية الأخرى ذات الكتل الجزيئية النسبية المماثلة. حتى المتانول

2.15 تفاعلات الأغوال

1 الاحتراق

تتفاعل الأغوال مع الأكسجين لدى اشتعالها في الهواء. وتكون نواتج الاحتراق الكامل ثنائي أكسيد الكربون والماء. مثلاً، يحترق الإتانول بوجود الهواء بوفرة ويعطي لهباً أزرقاً صافياً.

غول + أكسجين → ثنائي أكسيد الكربون + ماء



يستعمل الإتانول في بعض الأحيان في البرازيل وقوداً للسيارات. يخفض هذا من استهلاك البنزين.

اختبر معلوماتك

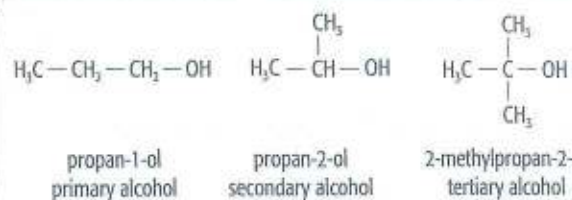
1

a. اشرح كيف تنشأ الروابط الهيدروجينية:

(i) بين جزيئات الإتانول

(ii) بين جزيئات الإتانول وجزيئات الماء

b. يمتزج الإتانول مع الماء بكل النسب، ولكن الهكسان - 1 - أول هو أقل تمازجاً مع الماء. علل ذلك؟



الشكل 1.15 لاحظ أن الترقيم لإظهار موقع مجموعة $-OH$ في الغول يبدأ من نهاية الجزء الذي يعطي العدد الأصغر.

اختبر معلوماتك

2

a اكتب معادلة التفاعل الموزنة للاحتراق الكامل لـ:

i) بروبانول - 1 - أول.

ii) يوتان - 1 - أول.

b يمكن للغلوكون أن يتخمر بوجود الخميرة ضمن شروط لا هوائية. سم نواتج التفاعل.

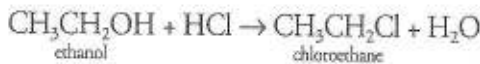
الحقيقة

يستعمل الإيثانول مادة مذيية ووقوداً. يستعمل غالباً «مشروباً روحياً». ويحتوي على حوالي 90٪ من الإيثانول. مثلاً يمكننا تنظيف الدهانات الزيتية من على فراشي الدهان باستعمال هذا المذيب. يعود اسم «ميتيل» للإضافة التقليدية للإيثانول إليها. لجعل الإيثانول غير صالح للشرب. هذا يعني أن المشروبات الروحية الميثيلة لا تخضع لضريبة المشروبات الغولية. وهي بالنالي أرخص بكثير للأسف. يقوم بعض مدمني الكحول الذين لا يستطيعون مقاومة المشروبات الغولية بتناول الكحوليات الميثيلة. والتي يمكن أن تؤدي إلى العمى والموت في نهاية المطاف. في الوقت الحاضر يقوم مصنعو المشروبات الروحية الميثيلة بإضافة مواد أقل سمية إلى الإيثانول ولكنها ذات مذاق سيء (مواد مسيئة لتذوقها).

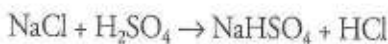
2 الاستبدال لتكوين هالوجين الألكيل

في تفاعل الاستبدال هذا، تستبدل ذرة هالوجين بالزمرة -OH في الغول لينتج هالوجين الألكيل. تحمل ذرة الكربون المرتبطة بزمرة الهيدروكسيل شحنة جزئية موجبة (لأن الأكسجين هو أكثر كهروسلبية من الكربون). مما يجعلها عرضة لهجوم نكلوفيلي. يجري الهجوم الابتدائي على الغول من قبل ذرة هالوجين (من هاليد الهيدروجين). ذات شحنة جزئية سالبة:

غول + هاليد الهيدروجين → هالوجين ألكان + ماء
مثلاً:



يحضر غاز كلوريد الهيدروجين الجاف اللازم لهذا التفاعل «في الموقع» *in situ*. يستعمل كلوريد الصوديوم وحمض الكبريت المركز لهذه الغاية:



يمتلك بلد مثل البرازيل كميات محدودة من احتياطي النفط. ولكنه قادر على زراعة كميات كبيرة من قصب السكر. والتي يمكن تخميرها لإنتاج الإيثانول (الشكلان 2.15 و 3.15). بالإضافة إلى الحفاظ على الإمدادات المتناقصة في العالم من النفط الخام. لقصب السكر ميزة امتصاص ثنائي أكسيد الكربون. لدى نموه. ومع أن CO_2 يعود بالنتيجة إلى الغلاف الجوي أثناء التخمير وعند احتراق الإيثانول. بوصف **الوقود الحيوي** مثل الإيثانول بأنه «معدل الكربون». بالمحصلة. هو لا يزيد من غازات الدفيئة في الهواء (نظرياً). حتى لو أخذنا بالاعتبار غاز CO_2 الناتج في زراعة قصب السكر وحصاده ونقله ومعالجته. فإن استعمال «الإيثانول الحيوي» كوقود لا يزال أفضل بكثير للبيئة من البنزين أو الديزل الآتي من النفط الخام.



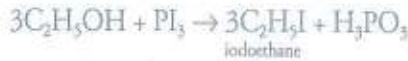
الشكل 2.15 ألوغود المسمى "gasohol" هو مزيج من الإيثانول والبنزين.



الشكل 3.15 قصب السكر هو مادة خام لصناعة الإيثانول. يخمر السكر من النبات مع الخميرة لإنتاج الإيثانول.

يستعمل جُزر غاز كلوريد الهيدروجين الحمضي من هذا التفاعل اختباراً لزمرة الهيدروكسيل. إذ يشكل غاز HCl أبخرة بيضاء يمكن ملاحظتها.

يمكن أن يستعمل كذلك كلوريد الفسفور الثلاثي في هلجنة الغول. ولكن هذا التفاعل لا يتطلب تسخيناً. من أجل بروم الألكان ويود الألكان، نقوم بإنتاج هاليد الفسفور الثلاثي (PI_3 و PBr_3) «في الموقع» *in-situ* باستعمال الفسفور الأحمر والبروم أو اليود. تسخن هذه مع الغول. مثلاً:



التجربة 3

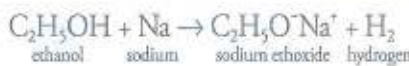
3. أ. اكتب المعادلة الموزنة لتفاعل الإيثانول وبروميد الهيدروجين.

ب. ما هي الكواشف المستعملة والشروط المطبقة في هذا التفاعل؟

ج. ماذا ندعو هذا النوع من التفاعل؟

3 التفاعل مع معدن (فلز) الصوديوم

في التفاعل مع هاليدات الهيدروجين، تتكسر الرابطة C-O في الغول. ومع ذلك، في بعض التفاعلات الأخرى تتكسر الرابطة O-H في الغول بوجود معدن الصوديوم حسب التفاعل التالي:



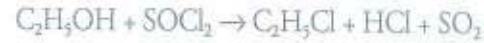
يمثل هذا التفاعل ذلك بين الصوديوم والماء. لكنه أقل عنفاً. ينتج غاز الهيدروجين في كلتا الحالتين. ويتشكل مركب أيوني قلوي. في التفاعل مع الإيثانول تنتج مادة صلبة بلورية. بعد تبخير الزائد من الإيثانول، تدعى إنوكسيد الصوديوم. تتفاعل الأغوال الأخرى بطريقة مماثلة مع الصوديوم. مثلاً: ينتج البروبان-1- أول مركب بروبوكسيد الصوديوم بالإضافة إلى غاز الهيدروجين. وبشكل عام:

غول + صوديوم \rightarrow ألكوكسيد الصوديوم + هيدروجين

وبلاحظ تناقص التفاعل عنفاً مع ازدياد طول السلسلة الهيدروكربونية.

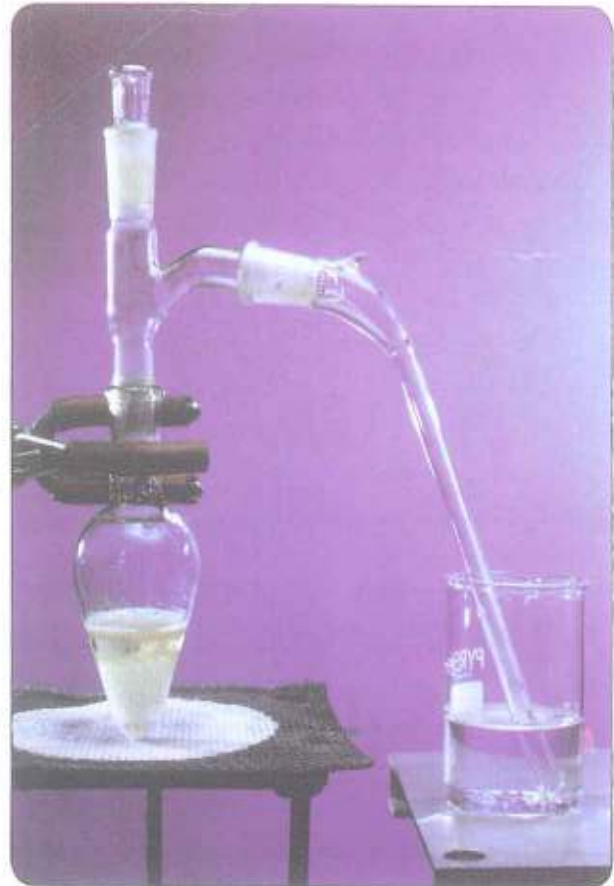
يسخن الغول تحت التقطير المرتد مع المواد الداخلة في التفاعل لتكوين هالوجين الألكيل (انظر الجهاز في الصفحة 217). يمكن أن يقطر بعد ذلك من مزيج التفاعل. ويجمع كقطرات زيتية تحت الماء (انظر للشكل 4.15)

يستعمل أكسيد ثنائي كلوريد الكبريت $SOCl_2$ أيضاً لإدخال ذرة كلور إلى جزيء الغول:



لاحظ أن كلا ناتجي التفاعل الثانويين (SO_2 و HCl) هما غازان. يؤدي ذلك لانطلاقهما مخلقين هالوجين الألكان.

يمكننا كذلك استعمال هاليدات الفسفور مصدراً لذرات الهالوجين اللازمة لتفاعل الاستبدال. مثلاً استعمال خماسي كلور الفسفور الصلب PCl_5 للحصول على كلور الألكان:

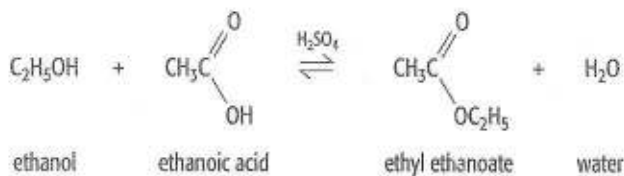


الشكل 4.15: بروم الإيثان وهو يقطر عقب التفاعل بين الإيثانول وبروميد الهيدروجين. المادة الصلبة البيضاء الواضحة في الحوض هي بروميد الصوديوم (بشكل بلورات). يتفاعل بروميد الصوديوم مع حمض الكبريت المركز ليعطي بروميد الهيدروجين اللازم للتفاعل.

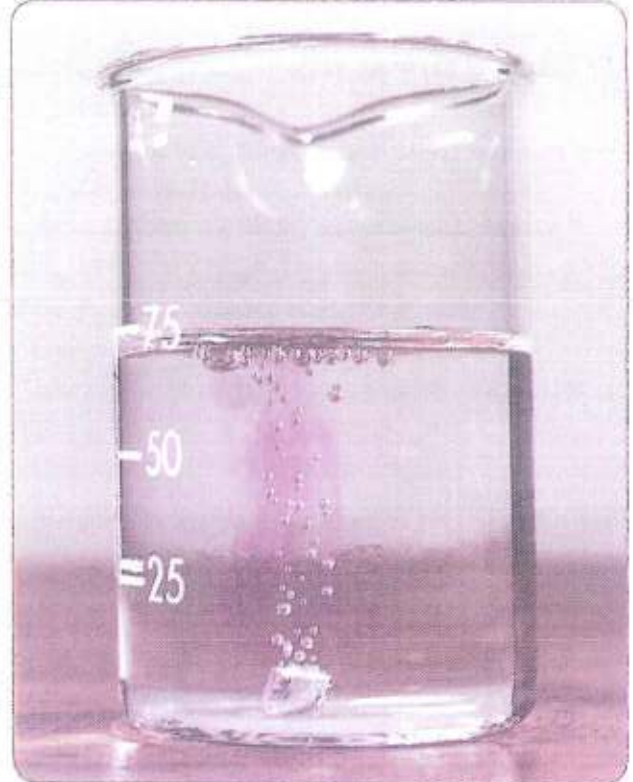
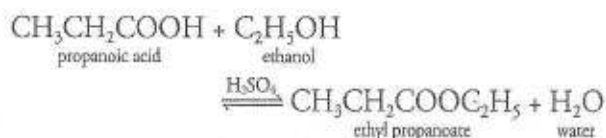


الشكل 6.15: تسهم الإسترات في مزيج المواد المعقد التي تتركب منها العطور.

بأنه **عكوس**. لذلك يمكن أن ينشأ توازن بين جميع المواد الداخلة والناجئة عن التفاعل في المعادلة العامة أعلاه. تشكل الإسترات روائح حلوة شبيهة برائحة الفواكه. توجد بشكل طبيعي في الفواكه ونستخدمها في المنكهات الاصطناعية والعطور (الشكل 6.15). كما أنها تستخدم كمادة مذيبة. كما في منزل طلاء الأظافر. فيما يلي مثال على تفاعل الأسترة:



ندعى الإسترات المتشكلة إتانوات الإثيل. ما هو الإستر المتشكل إذا تفاعل الإتانول مع حمض بروبانويك؟ هل سيكون إتانوات البروبيل أم بروبانوات الإثيل؟ «الجواب هو بروبانوات الإثيل. وذلك لأن الجزء الأول من اسم الإستر يأتي من الغول. وفي هذه الحال يعطي الإتانول «إثيل ..». ويأتي الجزء الثاني من الحمض الكربوكسيلي. وهو هنا حمض بروبانويك. فيعطي «بروبانوات ..». ما يجعل الإستر هو بروبانوات الإثيل:



الشكل 5.15: تفاعل الصوديوم مع الإتانول. اللون الوردي ناتج عن مشعر الفينول فتالين الذي أضيف إلى الإتانول. لإظهار الطبيعة القلوية لإتوكسيد الصوديوم المتشكل.

أختبر معلوماتك

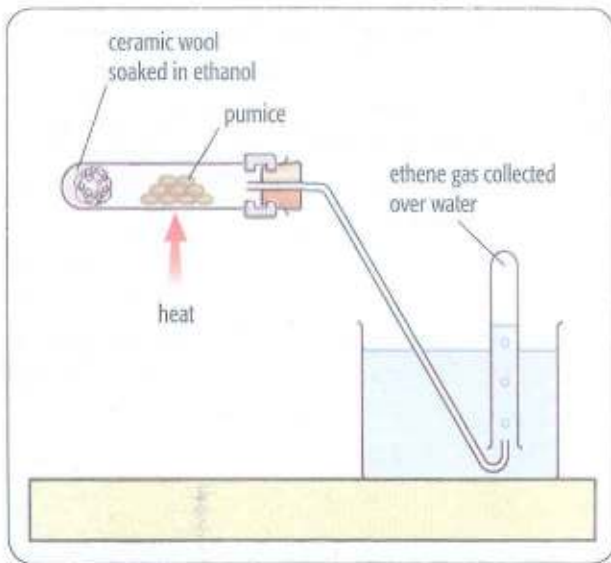
4. يتفاعل الليثيوم مع الأغوال بطريقة مشابهة للصوديوم. تسقط قطعة من معدن الليثيوم على زجاجة ساعة تحتوي على البروبان - 1 - أول.
 - a. ماذا ستلاحظ؟
 - b. سم نواتج التفاعل؟
 - c. ما هو الفرق الذي تتوقع أن تلاحظه عند استعمال الصوديوم بدلاً عن الليثيوم في هذا التفاعل؟

4 تفاعل الأسترة

تفاعل آخر ينطوي على كسر الرابطة O-H في الغول هو **الأسترة**. بمعنى إنتاج الاسترات. يجري تفاعل الأسترة عادة بين الغول والحمض الكربوكسيلي. حسب المعادلة العامة:



حتى يحدث هذا التفاعل، يسخن الحمض الكربوكسيلي والغول تحت التقطير المرتد بوجود حفاز حمضي قوي (عادة حمض الكبريت المركز). يتصف هذا التفاعل



الشكل 7.15 نزع الماء من الإيثانول لإنتاج الإيثين

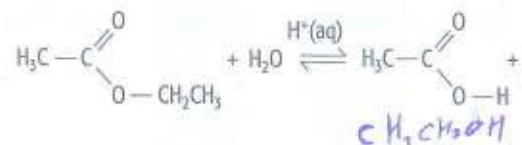
خفان حفز التفاعل. مثلاً:



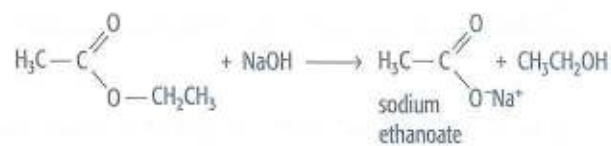
يظهر الشكل 7.15 كيف يجمع غاز الإيثين المتشكل

تتحلله الإسترات بالتسخين تحت التقطير المرتد مع حمض أو أساس.

يعكس التقطير المرتد مع الحمض بكل بساطة جهة تفاعل تحفيز الإستر من الغول والحمض الكربوكسيلي. يقوم الحمض بحفز التفاعل. وهو تفاعل عكوس ويشكل مزيجاً متوازناً. في الخلطة الحمضية، هناك دائماً المواد المتفاعلة والمنتجات موجودة بعد التفاعل. تمثل الخلطة الحمضية لإثانات الإثيل بالمعادلة:



أما عندما يحلله الإستر بالتقطير المرتد مع القلويات (أساس نواب)، مثل هيدروكسيد الصوديوم المائي، فإنه يتحلله بالكامل. خلافاً للخلطة الحمضية، هذا التفاعل ليس عكوساً. يتشكل الغول وملح الصوديوم للحمض. تمثل الخلطة القلوية للإستر بالمعادلة:



اختبر معلوماتك

6

يمكن أن يستعمل كذلك حمض الكبريت أو حمض الفوسفور المركزان لحفز نزع ماء الغول. يسخن الغول والحمض المركز إلى حوالي 170 درجة مئوية. لا يتغير الحمض المركز كيميائياً أثناء التفاعل.

a اكتب المعادلة التي تظهر نزع ماء الإيثانول باستعمال حمض الكبريت المركز.

b إذا استعمل البروبان -1 أول بدلاً من الإيثانول. سم المركب العضوي المتشكل.

6- الأكسدة

رأينا في الصفحة 223 كيف يمكن تصنيف الأغوال إلى أولية وثانوية وثالثية، بالنسبة لكثير من التفاعلات لا يغير صنف الغول في نوع النواخ المتشكلة. في الكيمياء العضوية، يمكننا التعميم عادة على سلاسل الأقران جميعها. إلا أنه

اختبر معلوماتك

5

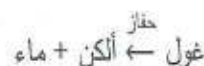
a. سم الإستر المتشكل في كل من التفاعلات التالية:

- بوتان -1 أول + حمض الإيثانويك
- البوتانول + حمض الهكسانويك
- بنتان -1 أول + حمض الميثانويك

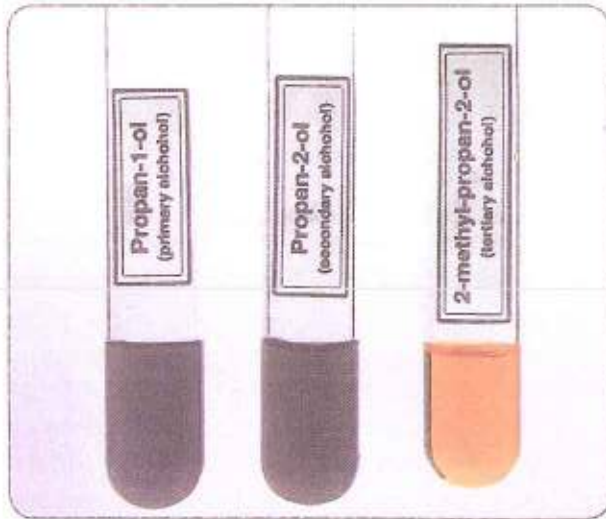
b. اكتب الصيغة البنائية لكل إستر متشكل في الجزء a

5- نزع الماء (البلمهة)

يمكن أن يخضع الغول أيضاً لتفاعل حذف. يفقد فيه الماء، وتتشكل ألكينات. نظراً لأن الجزيء الصغير المنزوع من جزيء الغول هو H_2O . يدعى هذا التفاعل أيضاً (بلمهة).



يحدث التفاعل عندما يمر بخار الغول فوق حفاز ساخن من مسحوق أكسيد الألومنيوم. يمكن كذلك باستعمال قطع من وعاء مسامي أو



الشكل 8.15: قبل التسخين مع الغول، يحوي كل أنبوب على محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) الحمض ذي اللون البرتقالي. بعد التسخين، ترجع أيونات ثنائي كرومات (VI) البرتقالية إلى أيونات الكروم (III) الخضراء بالأغوال الأولية والثانوية. يدل هذا على أن كلاً من الأغوال الأولية والثانوية قد تأكسدت، خلافاً للغول الثالثي. 2- ميثيل - بروبان -

إذا أعطيت مجهولاً بثلاثة أغوال ، أولي وثانوي وثالثي. يسهل عييز الغول الثالثي.

يبين الشكل 8.15 نتائج تسخين كل صنف من الغول مع ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) الحمضة.

اختبر معلوماتك

7

يمكن أن يتأكسد البروبان - 1 - أول إلى البروبانال CH_3CH_2CHO

ومن ثم إلى حمض بروبانونيك CH_3CH_2COOH

a. ما هي الكواشف والشروط اللازمة لأكسدة البروبان - 1 - أول إلى البروبانال؟

b. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة لهذه الأكسدة. أظهر

الأكسجين الآتي من العمل المؤكسد بالشكل $[O]$.

c. ما هي الكواشف والشروط اللازمة لأكسدة البروبان - 1 - أول إلى حمض البروبانونيك؟

d. اكتب المعادلة الكيميائية الموازنة لهذه الأكسدة. أظهر

الأكسجين الآتي من العمل المؤكسد بالشكل $[O]$.

عندما يتأكسد الغول، نحصل على نواتج مختلفة تبعاً للأغوال المستعملة هل هي أولية أم ثانوية أم ثالثية.

يتأكسد الغول بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ (VI)، الحمضة بـ حمض الكبريت الممدد. تُكسب أيونات الكرومات (VI) المحلول اللون البرتقالي. وعندما تتفاعل أيونات ثنائي الكرومات (VI) كعميل مؤكسد، تتحول إلى أيونات الكروم (III)، التي تشكل محلولاً أخضر اللون. يحتاج مزيج التفاعل إلى التسخين قبل أن تحدث الأكسدة.

يمكن أن يستعمل الناتج المتشكل عن أكسدة الغول للتمييز بين الأغوال الأولية والثانوية والثالثية. في الصفحة 235 يمكنك معرفة المزيد عن الاختبارات الكيميائية للنواتج.

* مع الأغوال الثالثية، لا يحدث أي تفاعل في هذه الشروط

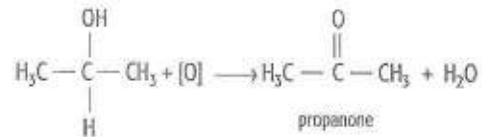
اللطيفة نسبياً. يبقى مزيج الغول الثالثي مع حمض

الكبريت الممدد ومحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI)

برتقالياً لدى التسخين.

* يتأكسد الغول الثانوي، مثلاً البروبان - 2 - أول، لتكوين كينون.

في هذه الحالة ينتج بروبانون ويكون مزيج التفاعل ذا لون أخضر:



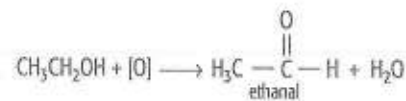
تستعمل معادلات الأكسدة هذه الرمز $[O]$ لإظهار الأكسجين

الآتي من العمل المؤكسد. لقد جرى التعرف على هذا النوع من

لمعادلات المبسطة في تفاعلات الأكسدة في الصفحة 197.

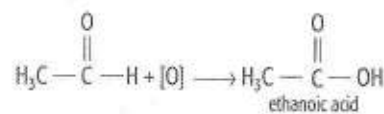
■ مع الغول الأولي، مثلاً الإيثانول يتأكسد الغول إلى

أدهيد. يتأكسد الإيثانول إلى إيثانال:



يمكن أن تستمر أكسدة الإيثانال الناتج فتعطي حمض إيثانويك. يجري

ذلك في النقطتين المرتد مع زيادة من ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) الحمضة:



الخلاصة

- يعطي الاحتراق الكامل للغول ثنائي أكسيد الكربون والماء
- يحدث تفاعل استبدال نكلوفيلي بين الغول وهاليدات الهيدروجين لتكوين هالوجينات الألكانات
- يتفاعل الغول مع معدن الصوديوم معطياً ألكوكسيد، الصوديوم وعاز الهيدروجين
- يتفاعل الغول مع الحموض الكربوكسيلية، بوجود حفاز حمضي قوي مكوناً استر وماء
- يمكن حلمهة الإسترات بحمض أو أساس، الحلمهة الحمضية هي تفاعل عكوس بينما الحلمهة القلوية هي تفاعل لا عكوس
- ينتج حذف الماء من الغول ألكن، والتفاعل هو تفاعل نزع ماء يمكن إجراء نزع الماء بتمرير بخار الغول فوق الحفاز للسامي المسخن أو على حفاز من أكسيد الألنيوم
- يمكن أن يتأكسد الغول الأولي إلى أدهب، بسحب الغول، يطفئ مع ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة (وتقطير الأدهب الناتج أول بأول)
- يمكن أن تستمر أكسدة الغول الأولي وإعطاء حمض كربوكسيلي بالتقطير المرتد للغول مع زيادة من ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة
- يمكن أن يتأكسد الغول الثانوي إلى كيتون بتسخينه مع ثنائي كرومات البوتاسيوم المحمضة (VI)
- يتغير لون ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة من البرتقالي إلى اللون الأخضر عندما يتأكسد الغول الأولي أو الثانوي بها
- لا يمكن أكسدة الأغوال الثالثية بالتقطير المرتد مع ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) المحمضة

أسئلة نهاية الفصل

1. البنتان - 2 - أول البوتان - 1 - أول ، 2 - متيل بروبان - 2 - أول هي أغوال. أ. بين لكل منها:

i) الصيغة الجزيئية molecular formula

ii) الصيغة البنوية structural formula

iii) الصيغة المنشورة displayed formula

iv) الصيغة الهيكلية skeletal formula

v) هل هو غول أولي أم ثانوي أم ثالثي؟

ب. اذكر الصيغة العامة المستخدمة لتمثيل الكحولات (الأغوال).

ج. اثنان من الأغوال أعلاه هما مصاوغان الواحد للآخر. عنيهما وبين نوع تصاوغهما.

د. سم الغول ذا الصيغة البنوية $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$

2. اكتب المعادلة الكيميائية الموزنة للعمليات التالية، باستعمال الصيغ البنوية أو المنشورة لجميع المواد العضوية:

أ. إنتاج الإثانول باستعمال الإتن كمادة بدائية للتفاعل

ب. الاحتراق الكامل للإثانول بالأكسجين

ج. نزع الماء من البوتان - 1 - أول عند تمريره على Al_2O_3 الساخن. اكتب ثلاث معادلات، واحدة لكل من النواتج الثلاثة الممكنة

د. تفاعل حمض الإثانويك مع الإثانول. سم الحفاز المستعمل. ونوع التفاعل والناتج

3. يمكن أن يؤكسد الأغوال الأولية والثانوية بالتنسخين مع مزيج من ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) وحمض الكبريت الممدد.

• يمكن أن يؤكسد الغول الأولي إلى ناجين مختلفين، تبعاً للشروط المطبقة.

• يشكل الغول الثانوي ناجاً وحيداً عند أكسدته.

• لا يمكن أكسدة الغول الثالثي.

أ. ما هي صيغة ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI)؟

ب. مستعملاً مثلاً غولاً أولياً من اختيارك:

i) اذكر الصيغة المنشورة لناجي الأكسدة الممكنين.

ii) عين الشروط التجريبية المطلوبة لإعطاء كل ناخ.

iii) عين أي من أقران السلاسل يتبع لها كل ناخ.

iv) اكتب المعادلة الكيميائية الموزنة لكل تفاعل. استعمل الاصطلاح [O] للدلالة على العميل المؤكسد.

ج. مستعملاً مثلاً غولاً ثانوياً من اختيارك:

i) اذكر الصيغة المنشورة لناخ الأكسدة.

ii) عين أي من أقران السلاسل يتبع لها الناخ.

iii) اكتب المعادلة الكيميائية الموزنة للتفاعل. استعمل الاصطلاح [O] للدلالة على العميل المؤكسد.

د. لماذا تقاوم الأغوال الثالثية عملية الأكسدة؟

16 المركبات الكربونيلية

الخصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على وصف:

- استنتاج طبيعة مركب كربونيل مجهول (ألدهيد أو كيتون) من نتائج الاختبارات البسيطة (باستعمال كاشفي تولانز وفهانغ، سهولة الأكسدة).
- وصف تشكل الحموض الكربوكسيلية من الأغوال والألدهيدات والنتريلات.
- وصف تفاعلات الحموض الكربوكسيلية في تشكيل:
 - الأملاح
 - الإسترات (انظر الفصل 15)

تشكل الألدهيدات والكيتونات من الأغوال الأولية والثانوية على التوالي باستعمال محلول حمضي من ثنائي كرومات، $Cr_2O_7^{2-}/H^+$ إرجاع الألدهيدات والكيتونات باستعمال $NaBH_4$ وصف آلية تفاعل الأصغة الكلوية لتثبيت الهيدروجين مع الألدهيدات والكيتونات وصف استعمال 2,4 - ثنائي نيترو فينيل هيدرازين (DNPH 2,4) كاشفاً في خري «حمود مركبات الكربونيل»

1.16 مقدمة - الألدهيدات

والكيتونات

تعرفت على الألدهيدات والكيتونات في الفصل 15، وهما الصنفان الرئيسيان للمركبات الكربونيلية. تذكر أنه:

- يمكن تشكل الألدهيدات من أكسدة الأغوال الأولية.
- يمكن تشكل الكيتونات من أكسدة الأغوال الثانوية (انظر الصفحة 228).

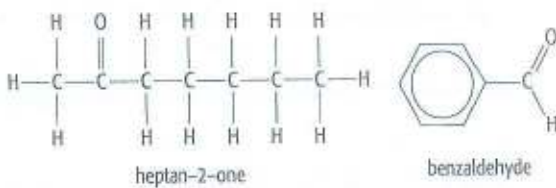
ترتبط ذرة الكربون في الألدهيدات في مجموعة الكربونيل، بذرة كربون وذرة هيدروجين، بعبارة أخرى، تتوضع مجموعة الكربونيل في نهاية سلسلة كربونية. تتصل مجموعة الكربونيل في الكيتونات بذرتي كربون أخريين. يعطي الجدولان 1.16 و 2.16 أمثلة بدءاً من سلاسل هذه الأقران.

الحقيقة

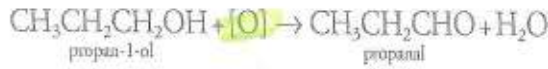
لمركبات الكربونيل العطرية، روائح مميزة جداً تشبهه برائحة اللوز. يستعمل البنزالدهيد في صناعة عطر اللوز، وهو أحد المنكهات في بعض أنواع الكعك والحلويات. يشكل البنزالدهيد كذلك أحد مكونات المذاق الذي نعرفه برائحة العديم، من الفواكه ونكهاتها مثل المانجو والتفاح والشمش والحوخ والدراق.



الشكل 1.16: الهبتان 2 - أون هو كيتون مسؤول عن رائحة الجبن الأزرق. البنزالدهيد هو ألدهيد يسهم في نكهة العديد من الفواكه



مثلاً:



العميل المؤكسد المستعمل هو محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI)، ذو اللون البرتقالي، الحمض بـ حمض الكبريت الممدد. لتحضير الألدريد، يسخن الغول الأولي بلطف مع محلول ثنائي الكرومات الحمض. يتغير لون مزيج التفاعل إلى اللون الأخضر بسبب إرجاع أيونات ثنائي الكرومات البرتقالية $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ إلى أيونات $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$. يضاف العميل المؤكسد قطرة قطرة إلى الغول الساخن. وللألدريد الناتج درجة غليان أقل من الغول. يجب تقطير الألدريد عند تشكيله أولاً بأول من مزيج التفاعل. يظهر الشكل 2.16 تشكّل الإيثانال.

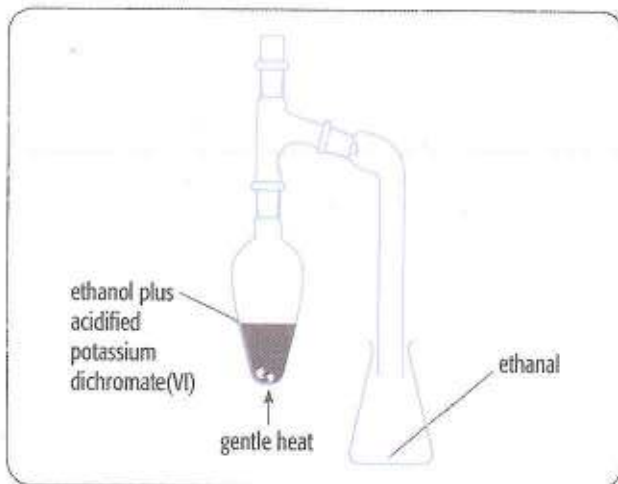
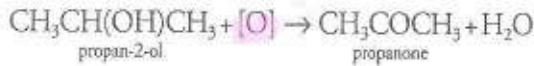
إذا لم يقطر الإيثانال المتشكل فوراً، ولدى خضوعه للمزيد من التسخين بوجود محلول ثنائي الكرومات الحمض، فإنه سوف يتأكسد إلى حمض الإيثانويك.

2 أكسدة غول ثانوي

المعادلة العامة لتفاعل تخضير كيتون هي:

غول ثانوي + أكسجين من عميل مؤكسد → كيتون + ماء

مثلاً:



الشكل 2.16: تقطير ألدريد الإيثانال. المتشكل وجميعه في الأكسدة الخفيفة للغول الأولي. الإيثانول، للإيثانال المائي المتشكل رائحة تشبه النفاح العفن.

Name	Structural formula
methanal	HCHO
ethanal	CH_3CHO
propanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
butanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
pentanal	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

الجدول 2.16: تشتمل أسماء الألدهيدات من اسم الألكان المكافئ. مع إضافة المقطع «ال» لنهاية اسم الألكان. لاحظ أنه ليس هناك حاجة للترقيم عند تسمية الألدهيدات نظراً لأن مجموعة الكربونيل هي دائماً في نهاية السلسلة الكربونية.

Name	Structural formula
propanone	CH_3COCH_3
butanone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
pentan-2-one	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
pentan-3-one	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$

الجدول 2.16: تسمى الكيتونات بإضافة المقطع «ون» إلى نهاية اسم الألكان المكافئ، إلا أنه في جزيئات الكيتون الأكبر من البوتانون، لا بد من الإشارة إلى موقع مجموعة الكربونيل.

اختبر معلوماتك

1. اكتب اسم المركب التالي:
 - i. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$
 - ii. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
2. اكتب الصيغة البنائية لـ:
 - i. سائل
 - ii. كحول
 - iii. حمض
3. اكتب الصيغة البنائية لـ:
 - i. سائل
 - ii. كحول
 - iii. حمض

2.16 تخضير الألدهيدات

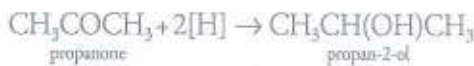
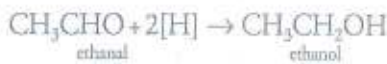
والكيتونات

1 أكسدة غول أولي

المعادلة العامة لتفاعل تخضير ألدريد من غول أولي هي:

غول أولي + أكسجين من عميل مؤكسد → ألدريد + ماء

رباعي هيدريد بورات الصوديوم في تفاعل الإرجاع. بالطريقة نفسها التي استعملنا بها الرمز $[O]$ في معادلات الأكسدة العضوية. نستعمل الرمز $[H]$ في معادلات الإرجاع. يمثل $[H]$ ذرة الهيدروجين من العميل المرجع. انظر إلى الأمثلة التالية:



يمكن عد تفاعل الإرجاع أنه تفاعل **إضافة نيكليوفيلية**. النكلوفيل فيه هو أيون -.

اختبر معلوماتك

3.

- a. اكتب معادلة موازنة للتفاعل الذي يحدث عند تسخين البروبانال ومحلل رباعي هيدريد بورات الصوديوم. باستعمال الرمز لتمثيل ذرة هيدروجين الآني من العميل المرجع.
- b. سم الناتج المتشكل في تفاعل الإرجاع إذا سخن البنتان -3 أون ومحلل رباعي هيدريد بورات الصوديوم.

يستعمل أيضاً محلل **ثنائي كرومات البوتاسيوم** (VI) الحمضة بحمض الكبريت الممدد عميلاً مؤكسداً. يجب أن يسخن العميل المؤكسد مع الغول الثانوي لإنتاج كيتون. لا يخضع الكيتون المتشكل لمزيد من التأكسد. حتى لو أخضعنا مزيج التفاعل للتقطير المرتد، وأضفنا مزيداً من العميل المؤكسد. ولذلك لا نحتاج لتقطير الكيتون الناتج مباشرة.

اختبر معلوماتك

2

a.

- (i) اكتب المعادلة الموازنة لأكسدة الإثنانول إلى إثنال. باستعمال $[O]$ لتمثيل ذرة الأكسجين الآني من العميل المؤكسد.
 - (ii) اذكر التفاصيل العملية لشرح كيفية استعمال التفاعل الموصوف في السؤال الأول لتحضير عينة من الإثنال وجمعها.
- b.
- (i) اكتب معادلة موازنة لأكسدة البوتان -2 - أول إلى بوتانول. باستعمال $[O]$ لتمثيل ذرة الأكسجين من العميل المؤكسد.
 - (ii) ماذا تلاحظ في حوجة التفاعل إذا كان العميل المؤكسد المستعمل في السؤال السابق هو محلل ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI)، الحمضة بحمض الكبريت الممدد. وسخنا مزيج التفاعل؟

4.16 الإضافة النكلوفيلية مع HCN

اشتملت تفاعلات الإضافة التي صادفنا إلى الآن إضافة الكنتروفيلية عبر الرابطة $C = C$ في جزيئات الألكن (انظر الصفحة 207). نخضع كل من الألدهيدات والكيتونات لتفاعلات الإضافة بسيانيد الهيدروجين. HCN. في هذه الحال. يجري إضافة HCN عبر الرابطة $C = O$. غير أن الهجوم يحدث بنكلوفيل. وليس بالكنتروفيل. يمكن أن نوضح هذا باستعمال تفاعل إضافة HCN مع البروبانال. يجري توليد HCN في حوجة التفاعل بتفاعل سيانيد البوتاسيوم. KCN مع حمض الكبريت الممدد.

3.16 إرجاع الألدهيدات

والكيتونات

الإرجاع الكيميائي لألدheid أو كيتون ينتج غولاً.

ألدheid + عميل مرجع ← غول أولي
كيتون + عميل مرجع ← غول ثانوي

العميل المرجع هو عادة رباعي هيدريد بورات الصوديوم. NaBH_4 . يسخن الألدheid أو الكيتون مع محلل مائي من

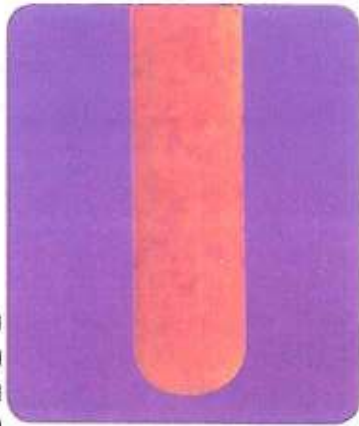
اختبر معلوماتك

4. a. سم الناتج العضوي الذي سينشكّل في الإضافة النكلوفيلية لـ HCN إلى:
(i) الإيثانال
(ii) البروبانون
b. استعمل المخططات والأسهم المنحنية لوصف آلية التفاعل في السؤال أعلاه في حال الإيثانال.

16. 5 اختبار الألديدات والكيئونات

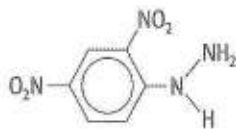
اختبار مجموعة الكربونيل

يمكن اختبار وجود مجموعة الكربونيل في الأدهيد أو كيتون بسهولة. بإضافة محلول 2,4-ثنائي نثرو فينيل هيدرازين (غالباً ما يختصر 2,4-DNPH). فإذا وجد الأدهيد أو كيتون، تشكّل راسب برتقالي غامق (الشكل 3.16).

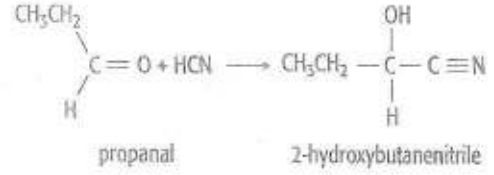


الشكل 3.16: الراسب البرتقالي المتشكل من إضافة 2,4-DNPH لاختبار الكيتون: البروبانون

بنية 2,4-ثنائي نثرو فينيل هيدرازين (2,4-DNPH)



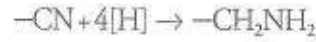
يمكن تنقية الراسب المتشكل بإعادة التبلور. ويمكن قياس نقطة انصهاره تجريبياً.
يمكن تعيين المركب المترسب بالمقارنة مع بيانات نقاط الانصهار. يمكن بهذه المقارنة تعيين هوية الأدهيد المعين أو الكيتون المستعمل في الاختبار.



لاحظ أن ذرة الكربون قد أضيفت إلى جزيئة البروبانال. هذا التفاعل مفيد في كيمياء الاصطناع نظراً لأنه يزيد في طول السلسلة الهيدروكربونية بمقدار ذرة كربون واحدة. يمكن لمجموعة النتريل ($\text{C}\equiv\text{N}$) المضافة أن تتحلل بسهولة إلى حمض كربوكسيلي أو أن ترجع إلى أمين. ويمكن إجراء العملية بالتقطير المرتد مع حمض كلور الماء الممدد:



ويمكن إجراء إرجاع زمرة النتريل إلى أمين باستعمال الصوديوم والإيثانول:

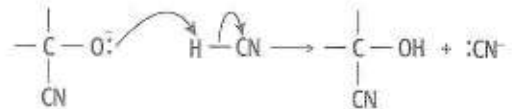


آلية الإضافة النكلوفيلية

تستقطب مجموعة الكربونيل، $\text{C}=\text{O}$ ، في الألديدات والكيئونات بسبب الكهرسلبية العالية لذرة الأكسجين. تكون الإلكترونات في الرابطة $\text{C}=\text{O}$ أقرب إلى ذرة الأكسجين. ما يمنحها شحنة جزئية سالبة. ويخلف ذرة الكربون بشحنة جزئية موجبة. يجعل هذا ذرة الكربون عرضة لهجوم من نكلوفيل، مثلاً أيون السيانيد، CN^- .



يكون المركب الوسيط المشحون سلبياً المتشكل في الخطوة الأولى من الآلية شديد التفاعلية. سرعان ما يتفاعل مع أيون H^+ (من HCN أو من حمض ممد أو من الماء الموجود في مزيج التفاعل) مكوناً هيدروكسي نتريل، مثلاً:



الحقيقة

سيانيد الهيدروجين سام جداً، وهو غاز عديم اللون. وذو رائحة كرائحة اللوز. يسهم في نكهة بعض الثمار ولا يشكل خطراً طالما أنه موجود بتركيز منخفض للغاية.



الشكل 4.16: ملاحظات
«قبل» تسخين كاشف تولانز
«وبعد» مع ألدهيد. مثلاً:
الإتanal

الاختبار بمحلول فهلنغ

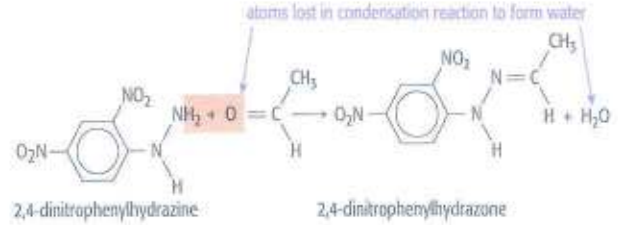
محلول فهلنغ هو محلول قلوي يحوي أيونات النحاس (II). عند التسخين مع ألدهيد، تلعب أيونات النحاس Cu^{2+} دور عميل مؤكسد. يتأكسد الألدهيد إلى أيون الكربوكسيلات في حين يرجع أيون Cu^{2+} إلى Cu^+ . يتحول لون محلول فهلنغ الأزرق الرائق إلى اللون الأحمر/البرتقالي نتيجة تشكل راسب من أكسيد النحاس (I) في جميع أنحاء المحلول (الشكل 5.16). أيضاً هنا لا تتأكسد الكيتونات، ولذلك يبقى محلول فهلنغ ملوناً باللون الأزرق بالتسخين مع الكيتون.



الشكل 5.16: ملاحظات «قبل» (يسار)
«وبعد» (يمين) تسخين محلول فهلنغ مع
ألدهيد. مثلاً: الإتanal

يعد تفاعل الألدهيد أو الكيتون مع 2,4-ثنائي نيترو فينيل هيدرازين مثالاً **لتفاعل التكاثف**.

يلتحم في تفاعل التكاثف جزيئان معاً في عملية تتضمن نزع جزيء صغير، هو في هذه الحال الماء. معادلة تفاعل الإتanal مع 2,4-DNPH هي:



لا تشكل الصنوف الأخرى من المركبات العضوية التي تحتوي أيضاً مجموعة الكربونيل (مثل الحموض الكربوكسيلية والإسترات) أية رواسب.

التمييز بين الألدهيدات والكيتونات

كما رأينا في الصفحتين 232 و 233، يمكن إجراء أكسدة إضافية للألدهيدات لتكوين الحموض الكربوكسيلية، ولكن الكيتونات لا يمكن أن تتأكسد بسهولة.

يمكننا استعمال هذا الفرق للتمييز بين ألدهيد وكيتون في اختبارات كيميائية بسيطة. الاختباران الأكثر شيوعاً هما كاشف تولانز ومحلول فهلنغ.

الاختبار بكاشف تولانز

كاشف تولانز هو محلول مائي من نترات الفضة في زيادة من محلول الأمونيا. ويسمى أحياناً محلول نترات الفضة النشادرية. تلعب أيونات الفضة Ag^+ في المحلول دور عميل مؤكسد لطيف. تؤكسد أيونات الفضة Ag^+ الألدهيد بالتسخين. ويتكون أيون كربوكسيلات.

وفي الشروط القلوية، يتعدل أي حمض كربوكسيلي فور تشكله إلى أيون الكربوكسيلات، $-COO^-$ ، حيث ينزع أيون H^+ من $-COOH$ وينتج ملح.

في تفاعل أكسدة - إرجاع مع الألدهيدات، ترجع أيونات الفضة Ag^+ إلى ذرات الفضة، التي تشكل «مرآة» داخل الأنبوب، معطية اختبار ألدهيد إيجابي (الشكل 4.16).

أما مع الكيتون، فلن يرى أي تغيير ملحوظ عند تسخينه مع كاشف تولانز. يبقى مزيج التفاعل عديم اللون في أنبوب الاختبار.

اختبر معلوماتك

5

يظهر الجدول نقاط انصهار مشتقات التفاعل بين 2,4-DNPH والعديد من الألدهيدات والكي-tonات.

Product of reaction between 2,4-DNPH with ...	Melting point / °C
ethanal	168
propanal	155
butanal	126
propanone	126
butanone	116

a. ماذا يلاحظ عند مزج كل من المركبات الكربونيلية في الجدول السابق مع 2,4-DNPH؟

- b. تشكل مشتق بين 2,4-DNPH ومركب كربونيلي مجهول.
- (i) نقطة انصهار المشتق كانت 126 درجة مئوية. ماذا تستنتج من هذه النتيجة؟
- (ii) شكل المركب الكربونيلي المجهول راسباً بترتالياً بتسخينه بمحلول فهلنج. سم المركب المجهول.
- (iii) صف النتائج المختلفة وشرحها عندما يسخن المركب المسمى في السؤال السابق مع كاشف تولانز في أنبوب اختبار. ثم نفذ الاختبار نفسه على البوتانون.

c اكتب المعادلة النصفية التي تظهر أيونات الفضة وهي تقوم بدور عميل مؤكسد في اختبار إيجابي لألدهيد ما.

d اكتب المعادلة النصفية التي تظهر أيونات النحاس (II) وهي تقوم بدور عميل مؤكسد في اختبار إيجابي لألدهيد ما.

الخلاصة

- خوي الألدهيدات والكي-tonات مجموعة الكربونيل. $C=O$:
- في الألدهيدات، تتصل مجموعة الكربونيل بذرة كربون أخرى واحدة فقط.
- في الكي-tonات، تتصل مجموعة الكربونيل بذرتين من الكربون.
- تشتق أسماء الألدهيدات من اسم الألكان مع إضافة المقطع «ال» لنهاية الاسم. بشكل مائل. تسمى الكي-tonات مع إضافة المقطع «ون» لنهاية الاسم.
- يمكن إرجاع مركبات الكربونيل بسهولة بواسطة $NaBH_4$:
- إرجاع الألدهيد يعطي غول أولي.
- إرجاع الكي-ton يعطي غول ثانوي.
- تتأكسد الألدهيدات بسهولة في شروط معتدلة إلى حموض كربوكسيلية. لا تتأكسد الكي-tonات في الشروط المعتدلة.
- الطبيعة القطبية لمجموعة الكربونيل في الألدهيدات والكي-tonات تمكنها من الخضوع لإضافة نكلوفيلية بالتفاعل مع أيونات السيانييد CN^- من HCN . والناخ هو هيدروكسي نتريل.
- يمكن أن يستعمل كاشف 2,4-ثنائي نثرو فينيل هيدرازين (2,4-DNPH) لتعيين وجود مجموعة كربونيل في ألدهيد أو كي-ton. ينتج راسب بترتالي. تستعمل نقطة انصهار المنتج لتعرف ألدهيدات وكي-tonات معينة.
- نظراً لأن الألدهيدات تتأكسد بسهولة. يمكن تمييزها عن الكي-tonات بالتسخين مع الكواشف المؤكسدة المناسبة:
- مع الألدهيدات، يعطي كاشف تولانز «مرآة فضية» داخل أنبوب الاختبار المسخن. ويتحول محلول فهلنج من محلول أزرق إلى راسب أحمر/برتقالي عند التسخين.
- مع الكي-tonات، ليس هناك تفاعل أكسدة. وبالتالي لا يلاحظ أي تغييرات في تسخين الكي-tonات مع كاشف تولانز أو محلول فهلنج.

أسئلة نهاية الفصل:

1. أ. سم المركبات التالية

- i CH_3COCH_3
- ii $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- iii CH_3CHO
- iv $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
- v $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$
- vi $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

- ب. أي المركبات في السؤال أعلاه هو غول وأيها مركب كربونيلي؟
- ج. أي المركبات الكربونيلية في السؤال (a) هو ألدهيد وأيها كيتون؟
- د. يمكن أن تخضير اثنين من المركبات الواردة في السؤال (a) بأكسدة مركبين آخرين من هذه المركبات:
 - أ. عين هذه المركبات الأربعة وبين أيها يمكن أن يعطي الآخر.
 - ب. ما هي الكواشف والشروط اللازمة لإجراء كل أكسدة اكتب معادلة التفاعل الموازنة لكل عملية أكسدة.
 - ج. يمكن استعمال الرمز [O] في معادلات الأكسدة.
- هـ. يمكن اصطناع الإيثانول بإرجاع أحد المركبات في السؤال (a).
 - أ. عين هذا المركب من المركبات أعلاه.
 - ب. عين الكاشف المستعمل للقيام بعملية الإرجاع.
- iii اكتب معادلة تفاعل الإرجاع الموازنة. يمكن استعمال الرمز H^+ في معادلات الإرجاع.

2. أ. ما هو الكاشف الذي نضيفه إلى مركب مجهول لمعرفة ما إذا كان يحتوي على مجموعة كربونيل؟
- ج. ما هي النتيجة التي ستحصل عليها إذا كان المركب المجهول يحتوي على مجموعة كربونيل؟
- د. علل فائدة تعيين نقطة انصهار ناتج هذا الاختبار؟

3. أ. ارسم الصيغة الهيكلية لكل من:

- (i) بنتان - 2 - أون
- (ii) بنتان - 3 - أون
- (iii) بنتانال

- ب. اشرح النتائج التي تتوقعها إذا عومل كل من بنتان - 3 - أون وبنتنال منفصلين بكاشف تولانز. حيثما يحدث تفاعل. سم الناتج العضوي وسم نوع التفاعل الذي يحدث.

4. يمكن أن يحضر الإيثانول من الإيثانال باستعمال رباعي هيدريد بورات (iii) الصوديوم عملياً مرجعاً.

- أ. ما هي صيغة رباعي هيدريد بورات (iii) الصوديوم؟
- ب. ما هي الكواشف الأخرى الضرورية لحدوث التفاعل؟
- ج. جري ألسة التفاعل بطريقة ماثلة للخطوات في تفاعل الإيثانال مع HCN . ولكن يحدث الهجوم الأولي من قبل أيون H^+ بدلاً من أيون CN^- . يكتسب المركب الوسيط عندئذ أيون من جزيئة الماء ليشكل الناتج. الإيثانول. سم الألية. وشرحها بالتفصيل الذي تستطيع. باستعمال الأسهم المنحنية لإظهار حركة أزواج الإلكترونات.

5. للمركب X التركيب المئوي التالي: 66.7% كربون، 11.1% هيدروجين، 22.2% أكسجين
- أ. احسب الصيغة التجريبية للمركب X.
 - ب. الكتلة الجزيئية النسبية للمركب X هي 72، احسب الصيغة الجزيئية.
 - ج. اذكر الصيغة البنوية، وسم المصاوغات الثلاثة للمركب X، التي هي مركبات كربونيلية.
 - د. اشرح كيف يمكنك تعيين هوية المركب X بالطرائق الكيميائية.

17 التوازن الأيوني

الخصيلة التعليمية

يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- ☐ شرح معاني pH، pK_a ، K_w واستعمالها في حل المسائل المطروحة.
- ☐ حساب قيم $[H^+]_{aq}$ و pH في الحموض القوية والضعيفة وفي القواعد القوية.
- ☐ اختيار المشعرات الملائمة للمعايير الحمضية - القاعدية بدلالة معطيات المسألة.
- ☐ وصف تغيرات الـ pH أثناء المعايريات الحمضية - القاعدية. وتفسير هذه التغيرات بدلالة قوة الحموض والقواعد.
- ☐ شرح كيفية مراقبة التحاليل الدائرة لقيمة الـ pH.

- ☐ وصف وتفسير استعملات التحاليل الدائرة بما قيمها ذلك دور الأيون HCO_3^- في التحكم بقيمة الـ pH في الدم.
- ☐ حساب قيم الـ pH في التحاليل الدائرة بدلالة المعطيات الملائمة.
- ☐ إظهار إدراك مفهوم جداء الذوبان K_{sp} واستعماله.
- ☐ حساب قيمة الجداء K_{sp} من قيم المكونات المحددة في عبارته وبالعكس.
- ☐ إظهار فهم مفعول الأيون المشترك.



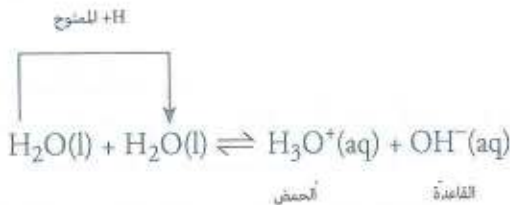
تتوقف قيمة الـ pH في هذه التحاليل على تركيز الأيون H_3O^+ الناشئ عن التآين.

وسنعرض في هذا الفصل مايلي:

- استعمال تراكيز أيون الهيدروجين لحساب قيمة الـ pH في محاليل الحموض القوية.
- استعمال عبارات ثوابت التوازن لحساب تراكيز أيون الهيدروجين في محاليل الحموض الضعيفة وبالتالي لحساب قيم الـ pH منها.
- العلاقة بين التوازن الأيوني و ذوبانية الأملاح.

الجداء الأيوني للماء :

سبق أن رأينا في الفصل الثامن أن الماء ثنائي الوظيفة. فهو يسلك سلوك الحمض (يمنح البروتون H^+)، وسلوك القاعدة (يتقبل البروتون H^+)، وينشأ في الماء النقي التوازن التالي :



يمكن تبسيط معادلة هذا التوازن باستبدال الأيون H^+ بأيون الهيدروكسونيوم (أو الهيدرونيوم H_3O^+):



1-17 المدخل

رأينا في الفصل الثامن (الصفحة 147) أن الحموض والقواعد تصنف بين قوية وضعيفة.

- فالحموض القوية تتأين بكاملها في الماء، لذلك فإن المحلول المائي لحمض الهيدروكلوريك يتكون بتمامه من الأيونات H_3O^+ والأيونات Cl^- .



- أما الحموض الضعيفة فتتأين جزئياً في الماء لذلك فإن المحلول المائي لحمض الإيتانويك يتكون بمعظمه من جزيئات الحمض غير المتأينة.



الشكل 1.17 تبدل قيمة الـ pH في المجال مع خطم المواد النباتية فيه بفعل الجراثيم. وتتضمن التفاعلات الكيميائية التي تحدث فيه حموضاً وقواعد ضعيفة

الحمول	قيمة الـ pH
حمض الهيدروكلوريك (1.00 mol dm ⁻³)	0.0
عصارة المعدة (وفيها HCl)	1.0-2.0
عصير الليمون	2.3
الخل	3
القهوة	حوالي 5
ماء المطر (الطبيعي)	5.7
اللُعاب	6.3-6.8
الحليب الطازج	حوالي 6.5
الماء النقي	7.0
ماء البحر	حوالي 8.5
حليب المغنيزيا	10
ماء الصابون	11
هيدروكسيد الصوديوم (1.00 mol dm ⁻³)	14

الجدول 1-17 قيم الـ pH لبعض المحاليل المائية المألوفة.

الحقيقة

أدخل الكيميائي الدانماركي سورن سورنسن عبارة الـ pH بينما كان يعمل على تحسين جودة البيرة. تدل هذه العبارة على قوة (Power) تركيز الأيون H^+ ، ذلك إن الحرف الأول من كلمته المصونة في اللغة الدانماركية، وهي (potenz)، هو ذاته الحرف الأول من كلمة (power) وهو الحرف p، وهو تطابق موقوف

يعرّف الـ pH بأنه اللوغاريتم السالب، في الأساس 10، لتركيز أيون الهيدروجين :

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

نلاحظ مايلي :

- تم إدخال الإشارة السالبة في عبارة الـ pH لجعل قيمها موجبة في معظم الحالات.
- إن اللوغاريتم في هذه العبارة، هو اللوغاريتم محسوباً بدلالة الأساس العشري، وليس بدلالة الأساس e، ويجب التأكد من ذلك عند حساب قيمة الـ pH.
- يستعمل التعريف السابق لحساب قيم الـ pH من قيم تراكيز الأيون H^+ والعكس.

ونكتب عبارة ثابتة هذا التوازن على النحو :

$$K_c = \frac{[H^+(aq)][OH^-(aq)]}{[H_2O(l)]}$$

ولأن تأين الماء ضئيل جداً فإن تركيز كل من الأيونين H^+ و OH^- في الماء النقي (وبالتالي قيمة الثابتة K_c) يكون صغيراً جداً بحيث يُعدّ تركيز الماء ثابتاً، وبدمج قيمته مع قيمة الثابتة K_c وعدم وضع الدليل (aq) في عبارتها لتبسيطها، تصبح هذه العبارة على النحو :

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

تسمى الثابتة K_w **الجداء الأيوني للماء**، وتبلغ قيمتها في الدرجة 298 K $1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. تسمح هذه العبارة بحساب تركيز الأيون H^+ في الماء النقي الذي يعطي عند تأينه أعداداً متساوية من الأيونين H^+ و OH^- ، بحيث يتساوى تركيزاهما في هذا الماء :

$$[H^+] = [OH^-]$$

ونأخذ عبارة الثابتة K_w الشكل

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

ومنها :

$$K_w = [H^+]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$$

2-17 حساب قيمة الـ pH

ترتفع قيمة الـ pH في المحلول مع انخفاض تركيز الأيون H^+ فيه، وتبدو في الجدول 1.20 قيم الـ pH في بعض المحاليل المائية المألوفة

تعريف الـ pH

يُعد مجال تغيّر تراكيز الأيون H^+ في المحاليل المختلفة، واسعاً جداً، إذ قد يمتد ما بين $10^{-15} \text{ mol dm}^{-3}$ و $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ، ولتفادي التعامل مع مثل هذا المجال الواسع من الأعداد أدخل الكيميائي الدانماركي سورن سورنسن سلّم الـ pH (أو الأس الهيدروجيني).

حساب قيم الـ pH من قيم تراكيز الأيون H^+

نقدم فيما يلي مثالاً عن هذا الحساب:

مثال محلول

- 1- احسب تركيز الأيون H^+ في محلول تبلغ قيمة الـ pH فيه 10.5.

$$\begin{aligned} pH &= -\log_{10} [H^+] \\ [H^+] &= 10^{-pH} \\ &= 10^{-10.5} \\ &= 3.16 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

مثال محلول

- 1- احسب قيمة الـ pH في محلول تبلغ قيمة تركيز الأيون H^+ فيه

$$10^{-4} \times 5.32 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} pH &= -\log_{10} [H^+] \\ &= -\log_{10} (5.32 \times 10^{-4}) \\ &= 3.27 \end{aligned}$$

اختبر معلوماتك

- 2- احسب تراكيز الأيون H^+ بدلالة قيم الـ pH المبينة فيما يلي:

- a pH 2.90
- b pH 3.70
- c pH 11.2
- d pH 5.40
- e pH 12.9

اختبر معلوماتك

1- احسب قيم الـ pH بدلالة قيم تراكيز الأيون H^+ المبينة فيما يلي:

- a. $[H^+] = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
- b. $[H^+] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$
- c. $[H^+] = 4.00 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$
- d. $[H^+] = 5.40 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$
- e. $[H^+] = 7.80 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$

الـ pH في الحموض القوية

في جزيئات الحموض أحادية القاعدة، ذرة هيدروجين واحدة قابلة للتبادل. تتأين هذه الحموض القوية، مثل حمض الهيدروكلوريك



الشكل 2-17 يسمح مسرى الـ pH بتحديد قيمة الـ pH بدقة.

سوف نلاحظ من قيم الـ pH في الفقرات e, d, c من هذا السؤال أنها تعود إلى محاليل قلوية لأن قيم الـ pH فيها أكبر من 7. ففي هذه المحاليل، على قلويتها، تراكيز ضئيلة من الأيون H^+ وذلك بسبب التوازن القائم فيها:



لذلك، وحتى بوجود تراكيز مرتفعة من الأيون OH^- فإن هناك معها تراكيز ضئيلة من الأيون H^+ وبالمقابل فإن هناك في المحلولين العائدين للفقرتين آ و ب من هذا السؤال تراكيز ضئيلة من الأيون OH^- مع أنهما محلولان حمضيان.

حساب تراكيز الأيون H^+ من قيم الـ pH

نقدم فيما يلي مثالاً عن هذا الحساب (المجرى هنا بواسطة آلة حاسبة تسمح بحساب اللوغاريتمات ومقابلاتها).

$$[H^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.0500} = 2.00 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3}$$

الخطوة الثانية : حساب قيمة الـ pH :

$$\text{pH} = -\log_{10}[H^+] = -\log(2.00 \times 10^{-13}) \\ = 13 - \log 2.00 = 12.7$$

يمكن التوصل إلى هذه النتيجة ذاتها من كتابة العبارة اللوغاريتمية للجداء الأيوني للماء، ومن حساب الحد $-\log_{10}[\text{OH}^-]$ الوارد فيها من معطيات المسألة :

$$-\log[H^+] - \log_{10}[\text{OH}^-] = 14$$

$$-\log_{10}[\text{OH}^-] = -\log_{10}(0.0500) = 1.3$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[H^+] = 14 + \log_{10}[\text{OH}^-] = 14 - 1.3 = 12.7$$

بكمالها في محاليلها المائية، مما يجعل تركيز الأيونات H^+ فيها مساوياً تركيزها تقريباً (يفترض هنا أن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة عن تأين جزيئات الماء، ضئيل جداً بالنسبة لتركيز هذه الأيونات الناتجة عن تأين جزيئات الحمض القوي).

نتبين فيما يلي كيفية حساب قيم الـ pH في محاليل بتركيز مختلفة من حمض قوي :

تركيز الحمض HCl مقدراً بـ mol dm^{-3}	حساب الـ pH
0.1	$\text{pH} = -\log 1 \times 10^{-1} = 1$
0.01	$\text{pH} = -\log 1 \times 10^{-2} = 2$
0.001	$\text{pH} = -\log 1 \times 10^{-3} = 3$

نرى أن تمديد المحلول إلى عشرة أضعاف حجمه يخفض تركيز الأيونات H^+ إلى عشر قيمتها ويرفع قيمة الـ pH بمقدار الواحد.

حساب الـ pH في القواعد القوية

تتأين القواعد القوية، مثل هيدروكسيد الصوديوم بكمالها في محاليلها المائية، لذلك يكون تركيز الأيون OH^- في المحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم، مساوياً تركيز هذا الهيدروكسيد تقريباً.

ويتطلب حساب الـ pH في محلول قاعدة قوية، معرفة مايلي :

• تركيز الأيون OH^- في المحلول.

• كتابة عبارة الجداء الأيوني للماء.

$$K_w = [H^+][\text{OH}^-] \text{ ومنها:}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

لذلك بحسب أولاً تركيز الأيون H^+ ومنه بحسب الـ pH.

اختبر معلوماتك

3_ احسب قيم الـ pH في المحاليل المائية للحموض والقواعد التالية :

a. محلول من HNO_3 تركيزه 1.00 mol dm^{-3}

b. محلول من HNO_3 تركيزه $0.500 \text{ mol dm}^{-3}$

c. محلول من HCl فيه 3.00g من الحمض في 1 dm^3 من المحلول.

d. محلول من KOH تركيزه $0.00100 \text{ mol dm}^{-3}$

e. محلول من NaOH فيه 0.200g من القاعدة في 1 dm^3 من المحلول.

(يعطى: $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$)

17-3 الحموض الضعيفة وثابتة

تفكك الحمض K_a

K_a و $\text{p}K_a$

يمكن تطبيق قوانين التوازن على المحاليل المائية للحموض والقواعد الضعيفة، فعندما ينحل حمض الإيتانويك في الماء، ينشأ التوازن التالي :



يمكن تبسيط هذه العلاقة باستبدال الأيون H^+ بالأيون H_3O^+ :



مثال محلول

3_ احسب الـ pH في محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه

$0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$ ، تعطى قيمة K_w مساوية

$1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ في الدرجة 298 K.

الخطوة الأولى : كتابة العلاقة بين تركيز الأيون H^+ وتركيز الأيون OH^- والثابتة K_w :

$$[H^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

الخطوة الثانية : إدخال القيم العددية المعطاة في نص السؤال في هذه العلاقة :

لنعتمد الصيغة العامة HA للدلالة على حمض ضعيف أحادي القاعدة يتأين هذا الحمض جزئياً وفق المعادلة:



وتكتب علاقة ثابتة توازن تأينه على النحو :

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

تدل قيمة هذا الثابتة على مدى تفكك الحمض :

- فقيمتها المرتفعة (40 moldm⁻³) تعني انزياح وضعية التوازن نحو الجهة اليمنى أي أن الحمض يتأين بكامله.
- أما قيمتها المنخفضة (10⁻⁴ × 1.0 moldm⁻³) فتعني انزياح وضعية التوازن نحو الجهة اليسرى. أي إن الحمض يتأين جزئياً فقط. بحيث يحوي محلوله الجزيئات HA. على الأغلب. ومقادير قليلة نسبياً من الأيونات H⁺ و A⁻. ولا تخفاض قيمة K_a في العديد من الحموض. تعتمد قيم الـ pK_a للمقارنة بين قوى الحموض المختلفة. حيث :

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

يبين الجدول 2.20 مجالات قيم K_a و pK_a لحموض مختلفة. ونلاحظ فيه إنه كلما كانت القيمة الموجبة لـ pK_a أخفض. كان الحمض أقوى :

الشكل 3-17 كان الكيميائي الألماني فريدريك أوستفالد (1853-1932) أول من طور فكرة «درجة تفكك الحموض والقواعد الضعيفة» وكان من أشهر الكيميائيين الفيزيائيين في عصره. ومن الغريب أنه لم يتقبل النظرية الذرية حتى سنة 1906.



وتكتب عبارة ثابتة توازن هذا التفاعل على النحو:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

تدعى الثابتة K_a **ثابتة تفكك الحمض**. وتبلغ قيمتها في الدرجة 298K لحمض الإيثانويك 1.74 × 10⁻⁵. كما حدد واحداتها مثلما حددت واحدات الثابتة K_a (انظر الصفحة 136). لذلك تكون هذه الواحدة عند تفكك حمض ضعيف أحادي القاعدة moldm⁻³.

الحمض أو الأيون	التوازن في محلول مائي	K _a (moldm ⁻³)	pK _a
النيتريك	$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$	40 حوالي	-1.4
السلفوريك (IV)	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	1.5 × 10 ⁻²	1.82
الأيون Fe ³⁺ للميه	$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	6.0 × 10 ⁻³	2.22
الهيدروكلوريك	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	5.6 × 10 ⁻⁴	3.25
النيتريك (III)	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	4.7 × 10 ⁻⁴	3.33
البنطويك	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	1.6 × 10 ⁻⁴	3.80
البنزويك	$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^-$	6.3 × 10 ⁻⁵	4.20
الأسيتويك	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1.7 × 10 ⁻⁵	4.77
البروفويك	$CH_3CH_2COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3CH_2COO^-$	1.3 × 10 ⁻⁵	4.89
ح ³⁺	$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons H^+ + [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$	1.0 × 10 ⁻⁵	5.00
الكربونيك	$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	4.5 × 10 ⁻⁷	6.35
السيليسيك	$SiO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSiO_3^-$	1.3 × 10 ⁻¹⁰	9.89
أيون الكربونات المخفضة	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	4.8 × 10 ⁻¹¹	10.3
أيون السيليكات المخفضة	$HSiO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SiO_3^{2-}$	1.3 × 10 ⁻¹²	11.9
لواء	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	1.0 × 10 ⁻¹⁴	14.0

الجدول 2.17

اختبر معلوماتك

4- أ- اكتب علاقات التوازن للتفاعلات التالية:



ب- يتن من معطيات الجدول 17-2، الحمض وقاعدته المرافقة، وفقاً

لنظرية برونشتد-لوري، من بين الحموض والأيونات التالية:

- 1- الأيون Fe^{3+} المميه.
- 2- حمض النيتريك (III).
- 3- حمض الكربونيك
- 4- أيون السيليكات الحامضة.

مثال محلول

4- احسب قيمة الثابتة K_a لحمض الميثانويك، علماً بأن قيمة الـ pH في محلول مائي من الحمض تركيزه $0.010 \text{ mol dm}^{-3}$ تبلغ 2.90.

الخطوة الأولى: حساب تركيز الأيون H^+ من قيمة الـ pH:

$$[H^+] = 10^{-2.90} \\ = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

الخطوة الثانية: كتابة عبارة ثابتة التوازن:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \text{ or } K_a = \frac{[H^+]^2}{[HCOOH]}$$

الخطوة الثالثة: إدخال القيم العددية في هذه العبارة:

$$K_a = \frac{(1.26 \times 10^{-3})^2}{(0.010)} \\ = 1.59 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

اختبر معلوماتك

5- أ- احسب قيمة K_a في الحموض التالية:

الحمض	تركيزه (mol dm^{-3})	قيمة الـ pH
2- أمين حمض البنزويك	0.0200	4.30
حمض البروبانويك	0.0500	3.10
2- نيترو الفينول	0.100	4.10

ب- احسب قيمة pK_a لكل من الحموض السابقة

حساب قيمة الـ pH في حمض ضعيف

ينطلب هذا الحساب (أو حساب تركيز الأيون)

معرفة:

- تركيز الحمض.
- وقيمة ثابتة تأينه.

حساب قيمة الثابتة K_a في حمض ضعيف

ينطلب هذا الحساب

• معرفة تركيز الحمض

• وقيمة الـ pH في محلوله.

نرى من المعادلة العامة لتفكك حمض ضعيف:



إن تأين مول واحد منه يعطي مولاً واحداً من كل واحد من الأيونين H^+ و A^- ، وذلك بإهمال أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك الماء، أي أن $[H^+] = [A^-]$ (نحذف الدليل (aq) للتبسيط).

بحيث تكتب عبارة ثابتة توازن تفاعل التفكك المذكور على النحو:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

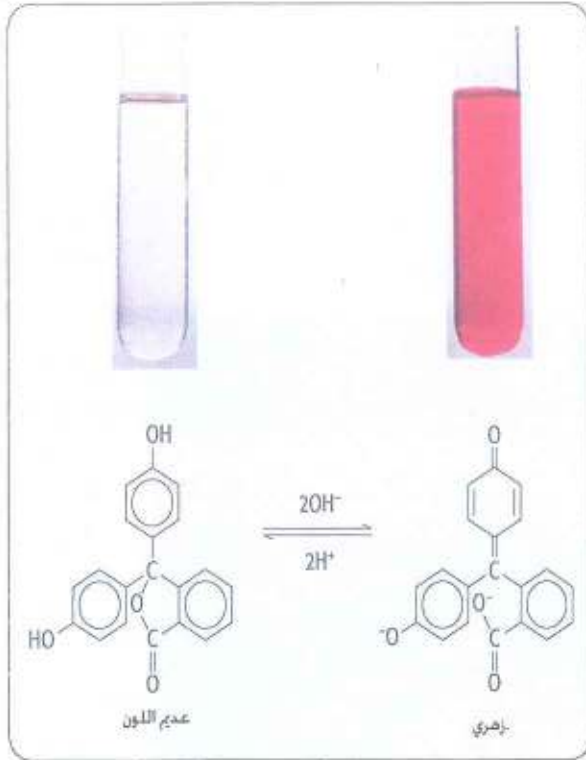
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]}$$

نفترض . لحساب قيمة هذه الثابتة ، الفرضيتين التاليتين:

• إهمال تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك جزيئات الماء في المحلول. وهو افتراض مقبول لأن قيمة الجداء الأيوني للماء البالغة $1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ ، مهملة تجاه أمثالها في معظم الحموض الضعيفة.

17-4 المشعرات والمعايير الحمضية-القاعدية

تستعمل المشعرات لتحديد نقطة النهاية في المعايريات الحمضية-القاعدية، كما يستعمل مشعر مثل عباد الشمس لبيان الطبيعة الحمضية أو القاعدية لمحلول، وسوف نعرض فيما يلي كيفية استعمال مشعرات نوعية في معايريات الحموض والقواعد القوية والضعيفة.



الشكل 17-4 يرجع تبدل لون الفئول فتالين إلى التباين الضئيل بين صبغتي جزيئه . عند إضافة أيونات الهيدروجين أو أيونات الهيدروكسيد إليه.

استعمال المشعرات

المشعر الحمضي-القاعدي هو صبغ، أو مزيج من أصباغ، يتبدل لونه في مجال محدد من قيم الـ pH. يمكن اعتبار العديد من المشعرات حموضاً ضعيفة (HIn) لها ولقاعدها المرافقة (In-) لونان مختلفان في محلولهما، حيث ينشأ التوازن التالي :



القاعدة المرافقة للحمض (لونها B). (الحمض الضعيف غير المتأين : لونه A) يرى من هذا التوازن :

• أن إضافة حمض إلى محلول للمشعر، تزيح وضعية التوازن نحو اليسار فينتكون المزيد من الجزيئات HIn ذات اللون A.

نعيد هنا ما افترضناه سابقاً عن تركيز أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك جزيئات الماء وعن تركيز الحمض الضعيف في حالة توازنه في محلوله، إذ لن تتأثر كثيراً قيم الـ pH المحسوبة، بموجب هذين الافتراضين . ما لم يتطلب الحساب دقة عالية . مثل حساب قيمة الـ pH حتى المرتبة العشرية الثالثة بعد الفاصلة).
يبين المثال التالي كيفية إجراء هذا الحساب.

مثال محلول

5_ احسب قيمة pH في محلول من حمض الإيتانويك، تركيزه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ، وقيمة ثابتة تأينه $1.74 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

الخطوة الأولى: كتابة عبارة ثابتة توازن التفاعل :



$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

الخطوة الثانية: إدخال القيمة العددية المعطاة في هذه العبارة:

$$[\text{H}^+]^2 = K_c \times [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

الخطوة الثالثة: إعادة ترتيب هذه العبارة لحساب $[\text{H}^+]$.

$$[\text{H}^+]^2 = 1.74 \times 10^{-5} \times 0.100 = 1.74 \times 10^{-6}$$

الخطوة الرابعة: أخذ الجذر التربيعي للعلاقة السابقة :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1.74 \times 10^{-6}} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

الخطوة الخامسة: حساب قيمة pH:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = -\log_{10}(1.32 \times 10^{-3})$$

$$3 - \log 1.32 = 2.88$$

اختبر معلوماتك

6_ احسب بدلالة معطيات الجدول 2-17، قيم الـ pH في المحاليل التالية

- محلول مائي من حمض البنزويك، تركيزه $0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$.
- محلول من أيونات الألومنيوم النمية، تركيزه $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$.
- محلول مائي من حمض الليتانويك، تركيزه 0.00 mol dm^{-3} .

الحقيقة

يمكن استعمال العديد من الأصباغ الموجودة في أجسام حبة مشعرات، فالكوشينيل صبغ قرمزي. يوجد في حشرة تنغدى على نبات الصبّار في المكسيك وفي أمريكا الجنوبية. ويؤخذ من أناتها بسحقها وطحنها، أعطي هذا الصبغ اسماً كيميائياً وهو حمض الكرمينيك. ولونه أصفر في المحاليل الحمضية وأرجواني في المحاليل القلوية.

يتوقف أثناء المعايرة على تركيز الأيونات H^+ في المحلول. يُبدّل المشعرات ألوانها في مجال من قيم الـ pH يقع بين قيمتين منها: وفي منتصف هذا المجال نقطة تعرف بنقطة النهاية (نقطة نهاية المعايرة). يتم التعرف عليها من لون الشعير الذي يكون وسطاً بين لونه الحديّين. **مأزق بروم التيمول** مثلاً، أصفر في المحلول الحمضي وأزرق في المحلول القلوي. ويتبدل لونه بين قيمتي الـ pH 6.0 و 7.6. أما نقطة النهاية ذات اللون الأخضر الرمادي فتقع في القيمة $pH = 7.0$.

تختلف قيم الـ pH التي يبدأ فيها تبدّل لون المشعرات اختلافاً كبيراً. ويبين الجدول 3-17 ألوان بعض المشعرات ومجالات تبدلها ونقاط النهاية فيها.

• أن إضافة قلوي إلى المحلول تزيح وضعية التوازن نحو اليمين.

فيتكون المزيد من الأيونات In^- ذات اللون B.

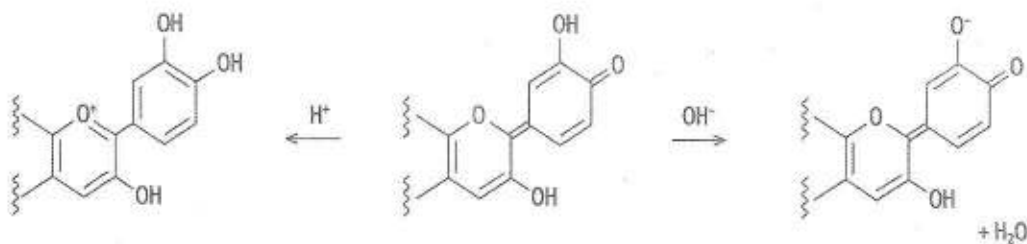
• يتوقف لون الشعير على التراكيز النسبية لمكوّنيه HIn و In^- ، لذلك فهو



جزء من صبغة الكاتيون
(الأحمر)

جزء من صبغة الجزيء
(بنفسجي)

جزء من صبغة الأنيون
(الأزرق)



الشكل 5-17 في تويجات الجيرانيوم الحمراء صبغ البلاغونيدين الذي يحدث فيه أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيد تبدلات طفيفة في بنيته الجزيئية. تعطي ألواناً مختلفة.

اسم المشعر	لون المشعر في قيم الـ pH المنخفضة	مجال الـ pH	نقطة النهاية (pH)	لون المشعر في قيم الـ pH المرتفعة
بنفسجي الميثيل	أصفر	0.0-1.6	0.8	أزرق
أصفر الميثيل	أحمر	2.9-4.0	3.5	أصفر
برتقالي الميثيل	أحمر	3.2-4.4	3.7	أصفر
أزرق بروم الفينول	أصفر	2.8-4.6	4.0	أزرق
أخضر بروم الكريزول	أصفر	3.8-5.4	4.7	أزرق
أحمر الميثيل	أحمر	4.2-6.3	5.1	أصفر
أزرق بروم التيمول	أصفر	6.0-7.6	7.0	أزرق
الفينول فتالين	عديم اللون	8.2-10.0	9.3	زهري / بنفسجي
أصفر الأليزارين	أصفر	10.1-13.0	12.5	برتقالي / أحمر

الجدول 3-17 بعض المشعرات الكيميائية المستعملة في مراقبة قيم الـ pH. ومجالات استعمالها وألوانها وقيمة الـ pH في نقطة النهاية فيها.

مراقبة تغيرات الـ pH

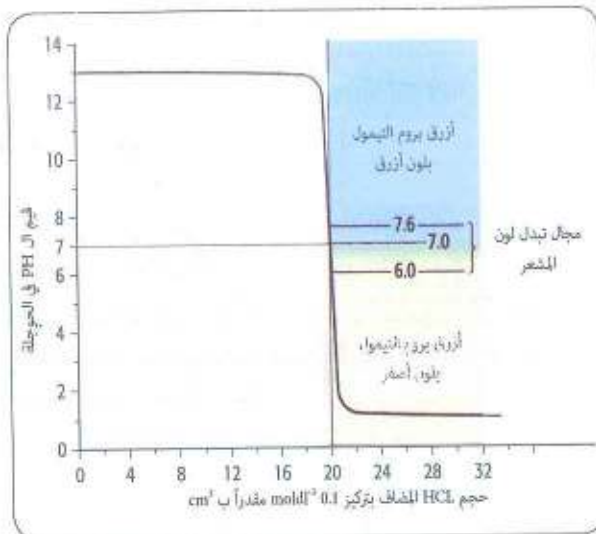
حدثنا في الفصل الأول (الصفحة 16) من هذا الكتاب عن طريقة المعايرة المتبعة لتحديد مقدار الحمض اللازم لتعديل مادة قلوية. ويبين الشكل 6-17 الجهاز المستعمل لتتبع تغيرات الـ pH في هذه المعايرة التي تتضمن:

- تركيب الجهاز ووصل مسرى الـ pH بحاسوب عن طريق مسجل بيانات.
- تشغيل المحرك المغناطيسي.

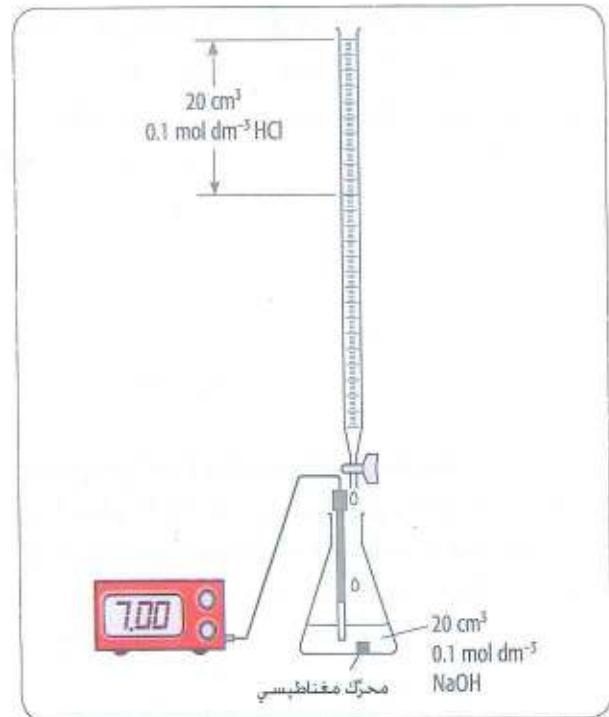
- إضافة الحمض من سحاحة. بسرعة بطيئة وثابتة إلى المادة القلوية التي في الحوجلة.
 - التوقف عن الإضافة عند وصول الـ pH إلى قيمة منخفضة ثابتة تقريباً.
- يمكن إجراء عملية المعايرة يدوياً، ومراقبة تغيرات الـ pH وتسجيل قيمه بعد إضافة حجوم ثابتة من الحمض إلى الحوجلة. بين المخطط الذي يسجله الحاسوب، أو يرسم يدوياً، كيفية تغير قيم الـ pH في المحلول المعيار بدلالة حجم الحمض المضاف. ولهذا المخططات أشكال مميزة تتوقف على قوة كل من الحمض والقاعدة المستعملين في عملية المعايرة.

معايرة قواعد قوية بحموض قوية

يبين الشكل 7-17 تغير قيم الـ pH في معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم (وهو قاعدة قوية) تركيزه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ بمحلول من حمض الهيدروكلوريك (وهو حمض قوي) تركيزه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ بوجود مشعر أزرق بروم التيمول.



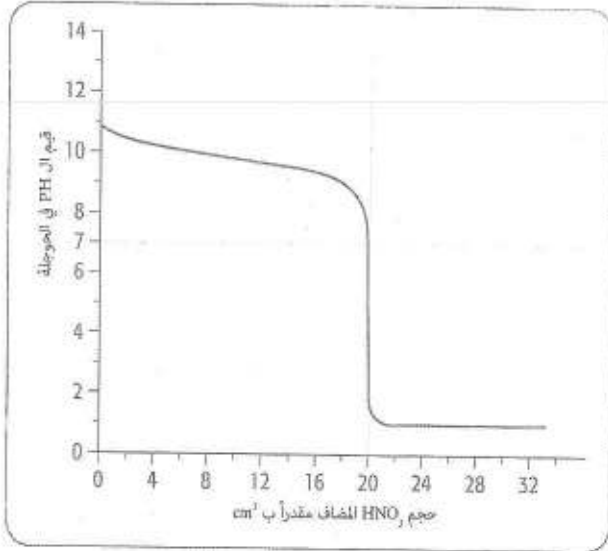
الشكل 7-17 معايرة قاعدة قوية بحمض قوي. واستعمال مشعر أزرق بروم التيمول



الشكل 6-17 قياس تغيرات الـ pH في معايرة محلول من هيدروكسيد الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك.

معايرة قواعد ضعيفة بحموض قوية

يبين الشكل 9-17 تغير قيم الـ pH في معايرة محلول مائي للأمونيا (وهي قاعدة ضعيفة). تركيزه 0.100 moldm^{-3} . محلول من حمض النتريك (وهو حمض قوي). تركيزه 0.100 moldm^{-3} .



الشكل 9-17 معايرة قاعدة ضعيفة بحمض قوي.

نرى على هذا الشكل مايلي :

- انحداراً حاداً للمنحنى بين قيمتي الـ pH 7.5 و 3.5.
- تقع نقطة منتصف الانحدار الحاد (وهي نقطة الانعطاف) عند القيمة $\text{pH}=5$.
- وحدوث تغير حاد في قيمة الـ pH في المجال ما بين القيمتين 7.5 و 3.5. فإن مشعر أحمر الميتل هو مشعر ملائم لهذه المعايرة. لأن مجال تبديل لونه هو بين القيمتين 4.2 و 6.3. الواقعين في مجال التغير الحاد لقيم الـ pH.
- ولن يكون مشعر الفينول فتالين ملائماً لهذه المعايرة لأن لونه يتبدل في مجال قلوي. (ما بين 8.2 و 10.0) يقع خارج منطقة التبديل الحاد في قيم الـ pH. وقد يتبدل لون هذا المشعر تدريجياً عند إضافة المزيد من الحمض. بدلاً من تغير لونه المفجائي عند إضافة قطرة واحدة في نقطة النهاية.

معايرة قواعد قوية بحموض ضعيفة

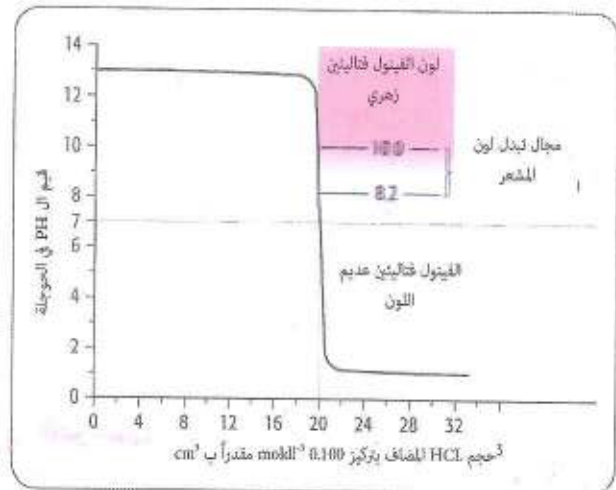
يبين الشكل 10-17 تغير قيم الـ pH في معايرة محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم (وهو قاعدة قوية) تركيزه moldm^{-3} 0.100 بمحلول مائي لحمض البنزويك (وهو حمض ضعيف) تركيزه 0.100 moldm^{-3} .

نرى على هذا الشكل مايلي :

- انحداراً حاداً للمنحنى بين قيمتي الـ pH 11.0 و 7.5.
- تقع نقطة منتصف الانحدار الحاد عند القيمة $\text{pH}=9$.

نرى على هذا الشكل :

- انحداراً حاداً للمنحنى بين قيمتي الـ pH 10.5 و 3.5. إذ تؤدي إضافة مقادير قليلة من الحمض إلى حدوث تغير سريع في قيمة الـ pH.
- تقع نقطة منتصف الانحدار الحاد (وهي نقطة الانعطاف في المنحنى) عند القيمة $\text{pH}=7$.
- تتوافق هذه النقطة والنقطة التي تكون فيها أيونات الهيدروجين من الحمض. قد تفاعلت بتمامها مع أيونات الهيدروكسيد من القاعدة. وهي نقطة نهاية المعايرة.
- يتبدل لون أزرق بروم التيمول من اللون الأزرق إلى اللون الأصفر في المجال ما بين قيمتي الـ pH 7.6 و 6.0. وهو المجال الذي يكون ميل المنحنى فيه أعظمياً.
- يمكن بسبب التغير القوي الذي يطرأ على قيمة الـ pH في المجال ما بين القيمتين 3.5 و 10.5، استعمال مشعرات أخرى يتبدل لونها في هذا المجال. مثل مشعر الفينول فتالين الذي يتبدل لونه في المجال ما بين القيمتين 8.2 و 10.0 (الشكل 8-17). ولأن التغير الكبير والحاد للـ pH يقع في مجال واسع من قيم الـ pH. فهناك العديد من المشعرات التي يمكن استعمالها لتحديد نقطة النهاية في معايرة قاعدة قوية بحمض قوي.



الشكل 8-17 معايرة قاعدة قوية بحمض قوي باستعمال مشعر الفينول فتالين.

اختبر معلوماتك

- حدد بدلالة معطيات الجدول 3-17، انشعرات التي يمكن استعمالها في معايرة قاعدة قوية بحمض قوي. مثل المشعر المستعمل في الشكل 8-17.
- ب- حدد كذلك المشعرات التي لا يمكن استعمالها.

نقطة النهاية في هذه المعايرة ، ونرى، باستعمال مشعر أزرق بروم

التمول

* يبدأ تغير لونه عند إضافة 19.50cm³ من

الحمض

* وينتهي عند إضافة 20.50cm³ منه .

ولا يعد هذا التدرج في اللون ملائماً لتحديد نقطة نهاية المعايرة

بدقة.

اختبر معلوماتك

8-أ. ما هو المشعر الملائم لتحديد نقطة النهاية في تفاعلات المعايرة التالية :

1- معايرة محلول من حمض النتريك، تركيزه 0.0500

mol dm⁻³ بمحلول مائي من الأمونيا، تركيزه 0.0500 mol dm⁻³.

2- معايرة محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم

تركيزه 2.00 mol dm⁻³ بمحلول مائي من حمض الكبريتيك، تركيزه 1.00 mol dm⁻³.

3- معايرة محلول مائي من هيدروكسيد البوتاسيوم، تركيزه

0.00500 mol dm⁻³ بمحلول مائي من حمض البوتانويك، تركيزه

0.00500 mol dm⁻³.

ب- يتن لماذا لا يعد مشعر الفنول فتالين مشعراً ملائماً لتحديد

نقطة النهاية في معايرة محلول من حمض الهيدروكلوريك،

تركيزه 0.0100 mol dm⁻³ بمحلول من البولة (وهي قاعدة ضعيفة)

تركيزه 0.0100 mol dm⁻³.

17-5 المحاليل الدائرة

ما هو المحلول الدائري؟

المحلول الدائري هو محلول لا تتغير فيه (كثيراً) قيمة الـ pH، عندما

تضاف إليه مقادير صغيرة من حمض أو من قاعدة، ويستعمل

لذلك للمحافظة على هذه القيمة ثابتة تقريباً.

من أنواع المحاليل الدائرة محلول مائي من حمض الإيتانويك ومن

إيتانات الصوديوم، يعمل هذا المزيج، بنسب متفاوتة بين مكوّنيه،

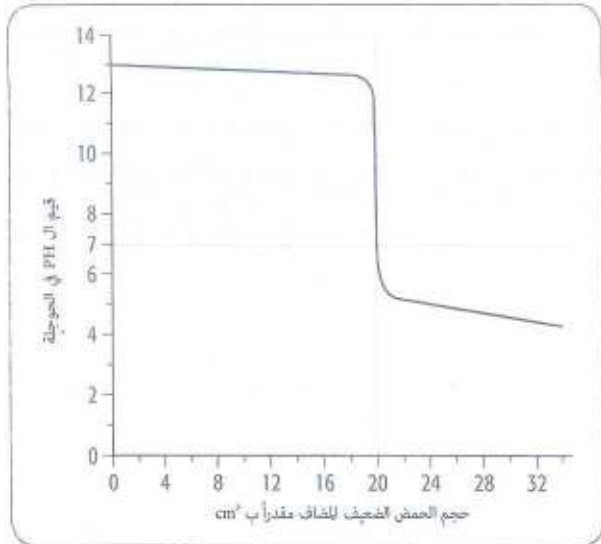
محلولاً دائرياً في مجال قيم الـ pH الواقعة بين القيمتين 4 و 7.

ويمكن فهم كيفية عمله من خلال التوازن الذي يجري فيه فحمض

الإيتانويك حمض ضعيف، لذلك يبقى معظمه في محلوله

بشكله غير المتأين CH₃COOH، ولا ينتج سوى تركيز ضئيل من

أيون الإيتانات CH₃COO⁻:



الشكل 17-10 معايرة قاعدة قوية بـ حمض ضعيف

وحدث تغير حاد في قيمة الـ pH، في المجال ما بين القيمتين 7.5 و

11.0 فإن مشعر الفنول فتالين هو مشعر ملائم لهذه المعايرة، لأن

مجال تبدل لونه هو بين القيمتين 8.2 و 10.0 الواقعتين في مجال

التغير الحاد لقيم الـ pH.

ولن يكون مشعر برتقالي الميتيل ملائماً لهذه المعايرة لأن لونه

يتبدل في مجال حمضي بين القيمتين 4.4 و 3.2 الواقعتين خارج

مجال التبدل الحاد لقيم الـ pH.

معايرة قواعد ضعيفة بـ حموض ضعيفة

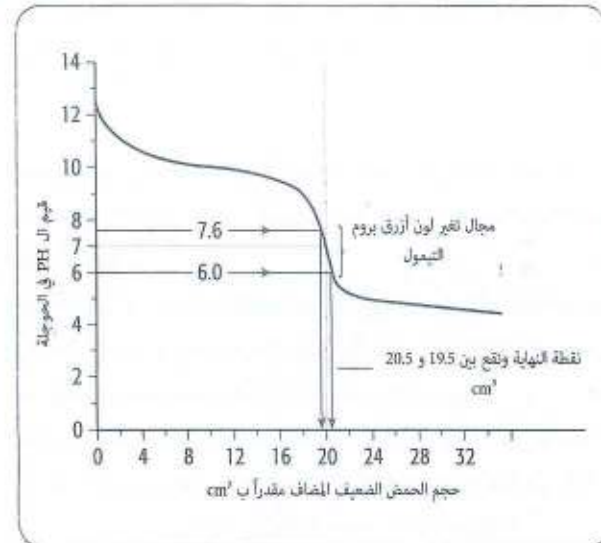
يبين الشكل 17-11 تغير قيم الـ pH في معايرة محلول مائي

من الأمونيا (وهي قاعدة ضعيفة) بتركيز 0.100 mol dm⁻³ بمحلول

مائي من حمض البنزويك (وهو حمض ضعيف) بتركيز 0.100 mol dm⁻³

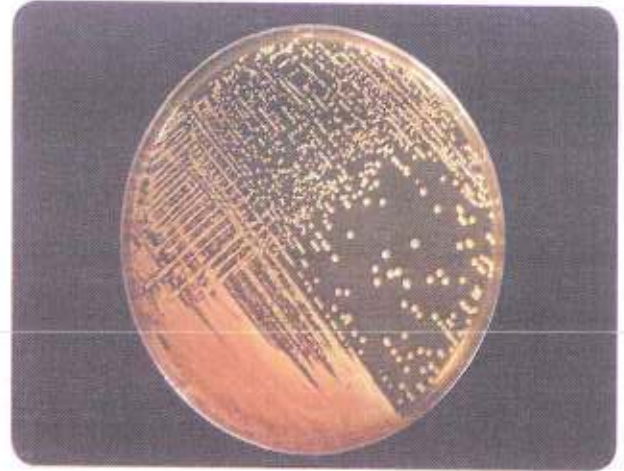
0.100 لا يرى على هذا الشكل انحداراً حاداً في شكل المنحني، مما

يعني عدم وجود مشعر ملائم لتحديد



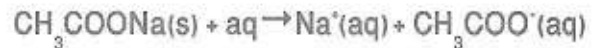
الشكل 17-11 معايرة قاعدة ضعيفة بـ حمض ضعيف.

- ولثبات قيمتي هذين التركيزين، فإن نسبتهما تظل ثابتة
- ولا تتغير بالتالي قيمة الـ pH على نحو ملحوظ.
- وبمثل ذلك فإن زيادة تركيز الأيون OH^- في الماء النقي ترفع كثيراً قيمة الـ pH فيه، إلا أنها لا تؤثر على نحو ملحوظ على هذه القيمة في المحلول الدائري، حيث يحدث مايلي :
- ترتبط الأيونات OH^- المضافة بأيونات الهيدروجين مكونة الماء.
- ينخفض تركيز الأيونات H^+
- وتنزاح وضعية التوازن نحو اليمين
- حيث يتأين المزيد من جزيئات الحمض CH_3COOH ، منتجاً المزيد من الأيونات H^+ و CH_3COO^- ، وذلك حتى يستقر التوازن من جديد في المحلول.
- ولوجود فائض من الجزيئات CH_3COOH ومن الأيونات CH_3COO^- فإن هذا الانزياح، وماتلاه، لن يؤثر كثيراً على تركيزي هذين المكونين.
- ولثبات قيمتي هذين التركيزين، فإن نسبتهما تظل ثابتة، ولا تتغير بالتالي قيمة الـ pH على نحو ملحوظ.



الشكل 12-17 تبقى قيمة الـ pH في صفيحة الأغار المعدة لنمو الجراثيم، ثابتة باستعمال محلول دائري يدخل في ملام الأغار المستعمل في تحضير الصفيحة.

أما إينانوات الصوديوم فتتأين بكاملها في المحلول:



لذلك يكون تركيز الحمض CH_3COOH وقاعدته المرافقة CH_3COO^- مرتفعين في المحلول، وهو ما يعني وجود فائض منهما فيه. تتوقف قيمة الـ pH في المحلول الدائري على قيمة النسبة بين تركيزي الحمض وقاعدته المرافقة فيه. فإذا لم تتغير قيمة هذه النسبة كثيراً، كان تغير قيمة الـ pH ضئيلاً. يمكن بيان عمل هذا المحلول الدائري من علاقة التوازن الجاري فيه :



(وجود فائض من الحمض)

(وجود فائض من القاعدة)

- تؤدي زيادة تركيز الأيون H^+ في الماء النقي إلى خفض كبير لقيمة الـ pH فيه، إلا أن هذه الزيادة لا تؤثر على نحو ملحوظ على قيمة الـ pH في المحلول الدائري، حيث يحدث مايلي :
- نزوح هذه الزيادة وضعية التوازن السابق نحو اليسار لأن الأيونات المضافة سوف ترتبط بالأيونات CH_3COO^- مكونة مزيداً من جزيئات الحمض CH_3COOH ، وذلك حتى يستقر التوازن من جديد في المحلول.
- ولوجود فائض من الأيونات CH_3COO^- ، ومن الجزيئات CH_3COOH في المحلول، فإن هذا الانزياح، وماتلاه، لن يؤثر كثيراً على تركيزي هذين المكونين.

الحقيقة

تبلغ قيمة الـ pH في ماء المطر في المناطق غير الملوثة بيئياً 5.7، لأن ثاني أكسيد الكربون CO_2 في الجو ينحل في هذا الماء مكوناً محلولاً ممدداً من حمض الكربونيك الضعيف H_2CO_3 يكون هذا الحمض وقاعدته المرافقة HCO_3^- محلولاً دائرياً يفض إلى حد كبير تغيرات الـ pH. عند إضافة مقادير صغيرة من حمض أو من قاعدة إلى ماء المطر، أما في المناطق الملوثة بيئياً، بإصدارات الأكاسيد الحمضية للنتروجين والكبريت، وحيث تنخفض قيمة الـ pH في ماء المطر إلى 4، فلن يكون بوسع هذا الحمض وقاعدته المرافقة أن يعمل محلولاً دائرياً لأن تركيز كل من الحمض H_2CO_3 ومن قاعدته المرافقة HCO_3^- فيه لن يكون كافياً للتغلب على المقادير المرتفعة من تراكيز الملوثات الحمضية المؤثرة.

ليس بوسع أي محلول دائري أن يتغلب على تأثير إضافة مقادير كبيرة من الحموض أو من القلويات إليه، إذ تتغير قيمة الـ pH فيه تغيراً ملحوظاً. أما المحاليل الدائرية، التي تقاوم تغيرات الـ pH في الأوساط القلوية، فتتكون من مزيج من قاعدة ضعيفة ومن حمضها المرافق، مثل مزيج من محلول مائي للأمونيا وكلوريد الأمونيوم. فالأمونيا، في محلولها المائي، قاعدة ضعيفة لذلك يكون تركيز أيونات الأمونيوم ضعيفاً في محلولها، مما يحقق فائضاً من NH_3 :



(وجود فائض من القاعدة)

(وجود فائض من الحمض)

يرى من هذه العبارة أن النسبة التي حدد قيمة تركيز الأيون H^+ وبالتالي قيمة الـ pH في المحلول الدائري، هي نسبة تركيز الحمض إلى تركيز الملح (أي القاعدة المرافقة للحمض).
الخطوة الثالثة: إدخال المعطيات في العبارة السابقة:

$$[H^+] = 1.35 \times 10^{-5} \times \frac{0.600}{0.800} = 1.01 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$$

الخطوة الرابعة: حساب قيمة الـ pH:

$$\begin{aligned} \text{PH} &= -\log_{10}[H^+] \\ &= -\log_{10}(1.01 \times 10^{-5}) \\ &= 5 - \log_{10} 1.01 \\ &= 4.99 \end{aligned}$$

الحقيقة

يمكن جعل الأرقام أسهل تناولاً في المعادلة. في الحسابات المتعلقة بالمحاليل الدائرية، باستعمال العلاقات اللوغاريتمية، حيث تُستعمل العلاقة التالية:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{شح}]}{[\text{غير شح}]} \right)$$

بدلاً من العلاقة:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[\text{غير شح}]}{[\text{شح}]}$$

اختبر معلوماتك

1- احسب قيمة الـ pH في كل من المحلولين الدائريين التاليين:

1- محلول فيه $0.0500 \text{ moldm}^{-3}$ من حمض الميتانويك، و

0.100 moldm^{-3} من ميثانات الصوديوم، تبلغ قيمة الثابتة K_a

لحمض الميتانويك $1.60 \times 10^{-4} \text{ moldm}^{-3}$

2- محلول فيه $0.0100 \text{ moldm}^{-3}$ من حمض البنزويك

و $0.0400 \text{ moldm}^{-3}$ من بنزوات الصوديوم، تبلغ قيمة الثابتة K_a

لحمض البنزويك $6.3 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$

أما كلوريد الأمونيوم فيتأين بكامله في المحلول المائي بما يؤمن فائضاً من الحمض المرافق NH_4^+ :



اختبر معلوماتك

9- يتكون محلول دائري من مزيج من محلول مائي للأمونيا تركيزه 0.500 moldm^{-3} ومحلول مائي لكلوريد الأمونيوم تركيزه 0.500 moldm^{-3} .

أ- بين كيف يعمل هذا المحلول على خفض تغير قيمة الـ pH عندما يضاف إليه:

1- محلول مدد من حمض الهيدروكلوريك،

2- محلول مدد من هيدروكسيد الصوديوم.

ب- بين لماذا لا يعمل محلول مائي للأمونيا وحده محلولاً دائرياً.

حساب قيمة الـ pH في محلول دائري

يتطلب هذا الحساب معرفة:

* قيمة ثابتة توازن الحمض الضعيف.

* تركيز الحمض وقاعدته المرافقة (الملح) في حالة التوازن.

ويُجرى الحساب باستعمال عبارة ثابتة توازن التفاعل المعني.

مثال محلول

5- احسب قيمة الـ pH في محلول دائري فيه 0.600 moldm^{-3} من حمض البروبانويك، و 0.800 moldm^{-3} من بروبانات الصوديوم، تبلغ قيمة ثابتة توازن حمض البروبانويك $K_a = 1.35 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$

الخطوة الأولى: كتابة عبارة ثابتة التوازن:

$$K_a = \frac{[H^+][C_2H_5COO^-]}{[C_2H_5COOH]}$$

الخطوة الثانية: إعادة ترتيب العبارة لحساب تركيز الأيون H^+

$$[H^+] = K_a \times \frac{[C_2H_5COOH]}{[C_2H_5COO^-]}$$

ويعتمد الكثير من الحيوانات على هذه المحاليل للمحافظة على قيمة ثابتة للـ pH في أجزاء مختلفة من أجسامها: فدم الإنسان يحافظ على قيمة ثابتة للـ pH فيه تقع بين 7.35 و 7.45 بفعل العديد من المحاليل الدائرة، مثل :

- أيونات الكربونات الحامضة (أو الهيدروجينية) HCO_3^- .
- بروتينات الهيموغلوبين والبلازما.
- أيونات الفوسفات ثنائية الهيدروجين (H_2PO_4^-) وأحاديته (HPO_4^{2-}).
تولد خلايا الجسم غاز ثنائي أكسيد الكربون بعمليات التنفس الهوائي (حيث يتأكسد الجلوكوز لإنتاج الطاقة)، يرتبط هذا الغاز مع الماء في الدم لتكوين محلول يحوي أيونات الهيدروجين وأيونات الكربونات الحامضة.



يجري خفيظ هذا التفاعل إنزيمياً عند مرور الدم في الأوعية الصغيرة حول الرئتين وتتحول الأيونات HCO_3^- سريعاً إلى ماء و CO_2 يمر إلى الرئتين.

الحقيقة

يعد إنزيم carbonic anhydrase أحد أفضل المحفزات في تفاعل إنزيمي نوعي معروف، إذ يحفز التفاعل التالي :



على نحو يزيد سرعته مليون مرة. ذلك أن الجزيئات CO_2 و H_2O تتوضع بدقة في جوار ذرة الزنك وذرات النتروجين على سطح الإنزيم حيث يُنتزع بداية البروتون H^+ من جزيء الماء لتكوين الأيون OH^- الذي يرتبط بالجزيء CO_2 .

وإذا لم يُضبط ما ينتجه التفاعل السابق من الأيونات H^+ ، فإنها تخفض قيمة الـ pH في الدم، وتسبب الحمّاض (وهو نقص المخزون القلوي في الدم وفي سوائل الجسم) الذي يحدث اضطراباً في بعض وظائف الجسم وقد يؤدي أحياناً إلى السّبات (الغيبوبة). لذلك يعد التوازن القائم بين CO_2 والكربونات الحامضة HCO_3^- أفضل نظام دائري في الدم، يعمل على النحو التالي :



عند ازدياد تركيز الأيون H^+ :

- تنزاح وضعية التوازن نحو اليسار.
- ترتبط أيونات الهيدروجين مع أيونات الكربونات الحامضة لتكوين ثنائي أكسيد الكربون والماء حتى يعود التوازن ويستقر من جديد.
- يخفض هذا الارتباط تركيز الأيونات H^+ في الدم ويحافظ على قيمة ثابتة للـ pH فيه.

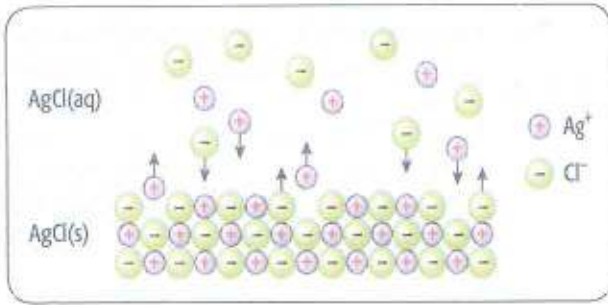
ب- أحسب عدد مولات إيتانوات الصوديوم التي يجب إضافتها إلى 1.00dm^3 من محلول حمض الإيتانويك تركيزه 0.100mol dm^{-3} لتكوين محلول دائري تبلغ قيمة الـ pH فيه 4.90.
تبلغ قيمة الثابتة K_a لحمض الإيتانويك $1.74 \times 10^{-5} \text{mol dm}^{-3}$
ملاحظة: يحسب أولاً تركيز الأيون H^+ ، ثم يعاد ترتيب عبارة ثابتة التوازن لجعل تركيز إيتانوات الصوديوم هدف الحساب.

استعمالات المحاليل الدائرة

تؤدي المحاليل الدائرة دوراً هاماً في العديد من العمليات الصناعية، مثل عمليات الطلي الكهربائي، وصناعة الأصبغة ومعالجة الجلد. كما تستعمل هذه المحاليل للتأكد من حسن أداء مقاييس الـ pH ومن تسجيلها القيم الصحيحة.



الشكل 13-17 طبيب تخدير يقيس الـ pH في دم المريض.



الشكل 14-17 توازن كلوريد الفضة الصلب مع محلوله المشبع . ولا تبدو جزيئات الماء

الأيونات من المركب الأيوني الصلب إلى محلوله المشبع بالسرعة ذاتها التي تنتقل بها من المحلول إلى المركب الصلب (الشكل 14-17).

عند ذوبان كلوريد الفضة الصلب . ونمأسه مع محلوله المشبع ينشأ بينهما التوازن التالي :



تعطى ثابتة توازن هذا التفاعل بالعلاقة :

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{Cl}^-(\text{aq})]}{[\text{AgCl(s)}]}$$

ولنثبت تركيز الطور الصلب ندمج قيمته بقيمة الثابتة K_c .

ونصبح العلاقة السابقة على النحو التالي :

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+(\text{aq})][\text{Cl}^-(\text{aq})]$$

ندعى الثابتة K_{sp} **جداء الذوبان** وخذد قيمتها في الدرجة 298 K .

جداء الذوبان هو جداء تراكيز الأيونات الموجودة في محلول مشبع . من ملح قليل الذوبان وذلك في الدرجة 298 K . مرفوعة إلى قوى تُعبر عن تراكيزها النسبية . وهي أعداد هذه الأيونات في صيغة المركب.

$$K_{sp} = [\text{C}^{y+}(\text{aq})]^a [\text{A}^{x-}(\text{aq})]^b$$

حيث a عدد الكاتيونات C^{y+} في صيغة جزيء المركب . و b عدد الأنيونات A^{x-} في هذه الصيغة.

عند انخفاض تركيز الأيون H^+ :

• تنزاح وضعية التوازن نحو اليمين.

• ترتبط بعض جزيئات الماء مع جزيئات ثنائي أكسيد الكربون

لتكوين الأيونات H^+ و HCO_3^- حتى يعود التوازن ويستقر من جديد.

• يزداد بذلك تركيز الأيونات H^+ في الدم ويحافظ على قيمة ثابتة لل pH فيه.

اختبر معلوماتك

11- يتكوّن أحد المحاليل الدارئة في بلازما الدم من مزيج من أيونات الفسففات ثنائية الهيدروجين (H_2PO_4^-) وأيونات الفسففات أحادية الهيدروجين (HPO_4^{2-}).

1- بين أيًا من هذين الأيونين هو الحمض وأيًا هو قاعده المرافقة.

2- تعمل بعض البروتينات في الدم محاليل دارئة . وبين الجملة المبسطة التالية علاقة التوازن في هذه المحاليل حيث يدل (Pr) على البروتين.



بين كيف تعمل هذه الجملة كمحلول دارئ على تجنب ارتفاع حموضة الدم.

6-17 التوازن والذوبانية

عرفنا في الفصل الخامس (الصفحة 82) أن معظم المركبات الأيونية تذوب في الماء . ويربطنا ذوبانيتها بتغير الانتالبية الذي يرافقها: إلا أن بعضها غير ذواب أو قليل الذوبان. مع أن مقداراً ضئيلاً مما أُعْطِيَ غير ذواب ينحل في الماء.

تعرف ذوبانية المركب بأنها عدد غراماته أو عدد مولاته اللازمة لإشباع 100g أو 1Kg من الماء في درجة حرارة معطاة. وتحدد حالة الإشباع في المحلول عند عدم إمكان حل أي زيادة من المذاب (المادة المذابة) فيه.

• فالمحلول المشبع من كلوريد الصوديوم . وهو ملح ذواب. يحوي 36 g من الملح في 100g من الماء.

• والمحلول المشبع من كلوريد الرصاص (II). وهو ملح غير ذواب . يحوي 0.99g من الملح في 100g من الماء.

جداء الذوبان

ينشأ توازن المركب الأيوني غير الذواب في الماء عندما يتحقق التماس بينه وبين المحلول المشبع بأيوناته . حيث تنتقل

اختبر معلوماتك

12. اكتب معادلات التوازن لجداء ذوبان المركبات التالية :



13. اكتب معادلات التوازن لجداء ذوبان المركبات التالية : K_{sp} لهذه المركبات.

لنعتبر مثالاً للتوضيح، المركب Fe_2S_3 (وفيه الكاتيونات Fe^{3+} والأيونات S^{2-}) الذي يتحقق فيه التوازن التالي :



وعبارة ثابتة K_{sp} :

$$K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}_{(aq)}]^2 [\text{S}^{2-}_{(aq)}]^3$$

نطبق علاقة الثابتة K_{sp} فقط على المركبات الأيونية القليلة الذوبان. وكلما صغرت قيمتها قلت ذوبانية الملح الذي تعود إليه. أما واحداتها فتتوقف على عدد كل نوع من الأيونات في المحلول. ونحدد بالطريقة ذاتها التي جرى فيها تحديد واحدات ثابتي التوازن K_p و K_c ، دون إجراء أي حذف فيها (العدم إعطاء قيمتها على هيئة كسر). فواحدات الثابتة $K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}_{(aq)}][\text{OH}^{-}_{(aq)}]^2$ هي :

$$K_{sp} = \text{mol dm}^{-3} \times (\text{mol dm}^{-3})^2 \\ = \text{mol}^3 \text{dm}^{-9}$$

نعطى في الجدول 4.17 قيم الثابتة K_{sp} لبعض المركبات القليلة الذوبان.

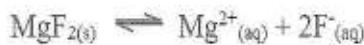
أمثلة محلولة

7. حساب جداء الذوبان من الذوبانية:

تبلغ ذوبانية محلول مشبع من فلوريد المغنيزيوم MgF_2 .

$1.22 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ احسب جداء ذوبان هذا الملح.

الخطوة الأولى: كتابة معادلة التوازن :



الخطوة الثانية: حساب تركيز كل أيون في المحلول :

نرى من المعادلة السابقة أنه عند ذوبان 1.22×10^{-3} مول من MgF_2 في 1 dm^3 من المحلول، فإن تركيز كل واحد من أيونيه يساوي:

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1.22 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{F}^{-}] = 2 \times 1.22 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \\ = 2.44 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

الخطوة الثالثة: كتابة عبارة جداء الذوبان:

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{F}^{-}]^2$$

$K_{sp} (\text{mol dm}^{-3})^n$	Compound
1.8×10^{-10}	AgCl
1.1×10^{-32}	Al(OH)_3
5.5×10^{-10}	BaCO_3
1.0×10^{-10}	BaSO_4
5.0×10^{-9}	CaCO_3
2.0×10^{-26}	CoS
6.3×10^{-36}	CuS
7.9×10^{-16}	Fe(OH)_2
1.0×10^{-38}	Fe_2S_3
2.5×10^{-26}	HgI_2
1.0×10^{-11}	Mn(OH)_2
1.6×10^{-5}	PbCl_2
1.7×10^{-33}	Sb_2S_3
1.0×10^{-6}	SnCO_3
2.0×10^{-17}	Zn(OH)_2
1.6×10^{-23}	ZnS

جدول 4.17 بعض قيم جداء الذوبان في الدرجة 298K.

بـ احسب ذوبانية سلفيد الزنك ZnS بمقدار $10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$.

بـ أيار جداً، ذوباناً، يبلغ

$$K_{sp} = 1.6 \times 10^{-24} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

جـ احسب، ذوبانية كربونات النحاس CuCO_3 حيث

$$K_{sp} = 6.3 \times 10^{-36} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

هـاذ حفظ:، يجب، الانتباه، إلى أن، ذوبان، سلفيد، واحد، من، هذا، الملح، يعطي

أيوناً من CO_3^{2-} وأيونين من S^{2-}

الخطوة الرابعة: إدخال القيم العددية للتراكيز في هذه العبارة:

$$K_{sp} = (1.22 \times 10^{-3}) \times (2.44 \times 10^{-3})^2$$

$$= 7.26 \times 10^{-9}$$

الخطوة الخامسة: إدخال رموز الواحدات:

$$K_{sp} = (\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})^2 = \text{mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

$$K_{sp} = 7.26 \times 10^{-9} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$$

8- حساب الذوبانية من جداء الذوبان:

يبلغ جداء ذوبان سلفيد النحاس $(K_{sp} = 6.3 \times 10^{-36} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9})$

احسب ذوبانية هذا الملح مقدرة بـ mol dm^{-3} .

الخطوة الأولى: كتابة معادلة التوازن:



الخطوة الثانية: كتابة عبارة جداء الذوبان، محتوية نوعاً واحداً من

الأيونين فقط، حيث نرى من معادلة التوازن أن $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{S}^{2-}]$:

$$K_{sp} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [\text{Cu}^{2+}]^2$$

الخطوة الثالثة: وضع القيمة العددية للثابتة K_{sp} في هذه العلاقة:

$$[\text{Cu}^{2+}]^2 = 6.3 \times 10^{-36}$$

الخطوة الرابعة: حساب ذوبانية CuS وذلك بأخذ الجذر التربيعي لهذه العلاقة

$$[\text{Cu}^{2+}] = \sqrt{6.3 \times 10^{-36}} = 2.5 \times 10^{-18} \text{ mol dm}^{-3}$$

وهذا المقدار هو ذوبانية الملح CuS.

التنبؤ بالترسيب

يفيد جداء الذوبان في معرفة إمكان تكوّن راسب، أو عدمه.

عند مزج محلولين معاً، نعتبر مثلاً لذلك إمكان تكوّن راسب من

كربونات الباريوم BaCO_3 عند مزج محلول من كلوريد الباريوم

BaCl_2 مع محلول ممدّد جداً من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 .

والمالحان الأخيران ذوابان في الماء بخلاف كربونات الباريوم فهي ملح

غير ذواب نسبياً.

نعتبر معادلة توازن الملح غير الذواب عند ذوبانه الضئيل جداً في

الماء:



ويكون جداء ذوبانه مساوياً:

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 5.5 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

فإذا كان جداء تركيز الأيونين Ba^{2+} (في المحلول BaCl_2) و CO_3^{2-} (في

المحلول Na_2CO_3) أكبر من $5.5 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$ تكوّن راسب من

BaCO_3 . وإن كان جداء التركيزين أقل من هذه القيمة فلا يتكوّن

الراسب.

مثال محلول

9_ بَيِّنْ إمكانية تكوّن راسب من BaCO_3 عند مزج حجمين

متساويين من محلول كربونات الصوديوم تركيزه $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

و 1.00 محلول من كلوريد الباريوم تركيزه $5.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

يؤدي مزج حجمين متساويين من هذين المحلولين إلى خفض قيمتي

تركيزيهما إلى نصف ما كانتا عليه. لذلك:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (2.5 \times 10^{-5})(5 \times 10^{-5}) \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

$$= 1.25 \times 10^{-9} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

تزيد قيمة جداء تركيزي الأيونين Ba^{2+} و CO_3^{2-} على قيمة جداء ذوبان

الملح BaCO_3 البالغة $5.5 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. لذلك يتكوّن راسب

من كربونات الباريوم.

اختبر معلوماتك

1- احسب جداء ذوبان، المحلولين، التاليين:

3- محلول مائي مشبع يسلفيد النحاس CuS ذوبانيته

$$1.46 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$$

2- محلول مائي مشبع يسلفيد النحاس CuS (في

$$0.0168 \text{ g dm}^{-3} \text{ من الملح.}$$

وعندما نضيف إلى هذا المحلول، وفيه أيونات الكلوريد Cl^- محلول كلوريد الصوديوم

- * وفيه أيضاً أيونات الكلوريد Cl^- المشترك مع أيونات محلول كلوريد الفضة
- * تنزاح وضعية التوازن نحو اليسار.
- * ويترسب كلوريد الفضة AgCl .

إن إضافة الأيون المشترك Cl^- ينقص من انحلالية كلوريد الفضة لأن انحلالية المنتج قد تم تجاوزها؛ وذلك لأن جداء تراكيز أيوناته $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ صار أعلى من جداء ذوبانه K_{sp} .

الحقيقة

ننضم إحدى المراحل الأخيرة في صناعة الصابون. فصل مكونه الرئيسي. وهو شمعات (ستيرات) الصوديوم. بعملية تُعرف بالفصل ينسج وينصن إضافة محلول مركز من كلوريد الصوديوم. حيث تعمل أيونات الصوديوم المضافة، على رفع جداء تراكيز الأيونات Na^+ على نحو يصبح معه جداء تراكيز أيونات الصوديوم وأيونات الشمعات. وهما مكونا الصابون. أعلى من جداء ذوبان شمعات الصوديوم K_{sp} . فتترسب.

وهكذا فإن ذوبانية مركب أيوني في الماء تكون أعلى من ذوبانية هذا المركب في محلول فيه أيون مشترك مع أيونات.

فثوبانية سلفات الباريوم BaSO_4 في الماء تبلغ $1.0 \times 10^{-5} \text{ moldm}^{-3}$ وتنخفض إلى $1.0 \times 10^{-9} \text{ moldm}^{-3}$ في محلول من حمض الكبريتيك H_2SO_4 تركيزه 0.100 moldm^{-3} .

يمكن تفسير هذا الانخفاض من خلال جداء ذوبانية هذا الملح:

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{dm}^{-6}$$

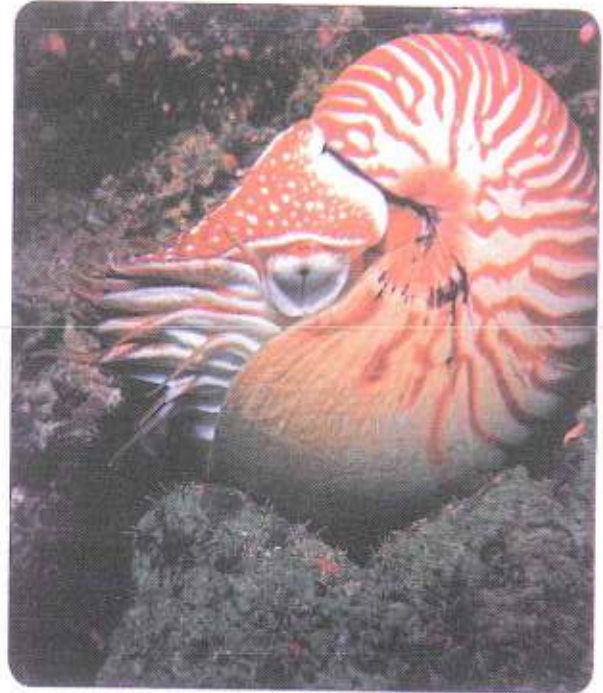
وبإهمال المقدار الصغير جداً من تركيز الأيون SO_4^{2-} ، الناتج عن ذوبان سلفات الباريوم. فإن تركيز هذا الأيون سينتج بكامله عن حمض الكبريتيك. ويكون مساوياً تركيز هذا الحمض. أي أن

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ moldm}^{-3}$$

ومنه:

$$K_{sp} = 1.0 \times 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}] \times 0.1$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ moldm}^{-3}$$



الشكل 15-17 تتكون قشرة هذا الحيوان البحري من كربونات الكالسيوم. ويتم التحكم بشروط تكوينها، الذي يتطلب تركيزاً مرتفعاً بأيونات الكالسيوم Ca^{2+} وأيونات الكربونات CO_3^{2-} في ماء البحر. يُنتج ترسب CaCO_3 وتكون القشرة.

مفعول الأيون المشترك

إن مفعول الأيون المشترك هو الإقلال من ذوبانية الأملاح. عندما يضاف إليها محلول مركب فيه أيون مشترك مع أيونات الملح المذاب. وغالباً ما يحدث ذلك في عمليات الترسيب.

لنعتبر. مثلاً عن مفعول الأيون المشترك. ترسب كلوريد الفضة AgCl من محلول مشبع به. عند إضافة محلول كلوريد الصوديوم إليه.

ينشأ في المحلول المائي. المشبع بكلوريد الفضة. التوازن التالي:



اختبر معلوماتك

مع حجم مائل من محلول مائي من سلفات الصوديوم Na_2SO_4 .

تركيزه $0.00100 \text{ mol dm}^{-3}$

1- احسب تركيز كل من أيونات الكالسيوم وأيونات

السلفات في مزيج محلوليهما.

2- هل يؤدي هذا المزيج إلى تكوّن راسب من سلفات

الكالسيوم. علماً بأن قيمة جداء ذوبانه تبلغ $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$

14- أ- يعد كلوريد التالسيوم (I) ملحاً قليل الذوبان في الماء.

بين سبب تكوّن راسب عند إضافة حمض الهيدروكلوريك إلى

محلول مشبع من هذا الملح.

ب- يُعد سلفات الكالسيوم ملحاً قليل الذوبان في الماء. ويمكن

تحضيره بـ مزج محلولين من أيونات الكالسيوم وأيونات السلفات.

مزج محلول مائي من كلوريد الكالسيوم CaCl_2 . تركيزه

$0.00100 \text{ mol dm}^{-3}$

الخلاصة

□ pH - الأس الهيدروجيني. هو قياس لتركيز أيون الهيدروجين : $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+(\text{aq})]$

□ K_a هي ثابتة تفكك الحمض. وهي ثابتة توازن تفكك حمض ضعيف في محلوله المائي:



□ يمكن مقارنة قوى الحموض فيما بينها باستعمال قيم $\text{p}K_a$ العائدة إليها : $\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$

□ كلما كانت قيمة $\text{p}K_a$ أقل، كان الحمض أقوى.

□ K_w هو جداء الأيونات للماء :

$$K_w = [\text{H}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

□ $\text{p}K_w = -\log_{10} K_w$

□ يمكن حساب تركيز أيون الهيدروجين (وبالتالي pH) في الحموض الضعيفة من قيمة ثابتة تفكك الحمض K_a . وقيم

التركيز في عبارة ثابتة التوازن :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+(\text{aq})][\text{A}^-(\text{aq})]}{[\text{HA}(\text{aq})]}$$

□ يمكن حساب pH في قاعدة قوية من عبارة الجداء الأيوني للماء : $K_w = [\text{H}^+(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]$

□ تسمح منحنيات معايرة pH (وهي المنحنيات التي تعطي قيم pH أثناء المعايرة) بإيجاد نقطة النهاية في

المعايرات الحمضية - القاعدية.

□ يتوقف الشكل الصحيح لمنحنى معايرة pH على قوّة الحمض والقاعدة المستعملين في إجراء المعايرة.

□ يمكن . بدلالة منحنيات معايرة pH . اختيار المشعرات الملائمة لمعايرات حمضية - قاعدية خاصة.

□ المحلول الدائر هو مزيج من حمض ضعيف ومن قاعدته المرافقة.

□ يعمل المحلول الدائر على خفض تغيّرات pH عند إضافة مقدار ضئيل من حمض أو من قاعدة إليه.

□ ترافق المحاليل الدائرة تغيّرات pH بحافظتها على قيمة ثابتة تقريباً للنسبة بين تركيزي الحمض وقاعدته المرافقة.

□ تحسب قيمة pH في محلول دائري من قيم تراكيز حمضه الضعيف وقاعدته المرافقة . في حالة التوازن. ومن قيمة

ثابتة تفكك الحمض الضعيف K_a .

□ للمحاليل الدائرة استعمالات متعددة. فأيون الكربونات الحامضة HCO_3^- . يعمل في جسم الإنسان دارئاً يحول دون

احمضاض الدم.

- جداء الذوبان هو تعبير يظهر تراكيز الأيونات في حالة التوازن. في محلول مشبع للملح قليل الانحلال، أخذاً بالاعتبار الأعداد النسبية لأيوناته.
- تؤدي إضافة أيون مشترك، مع أيونات ملح ضعيف الانحلال، إلى محلول مشبع من هذا الملح، إلى تكوّن راسب منه (مثل إضافة محلول مركز من كلوريد الصوديوم إلى محلول مشبع من كلوريد الفضة).

اسئلة نهاية الفصل:

على الطالب أن يكون قادراً الآن على حساب قيمة الـ pH في أربعة أنواع مختلفة من المحاليل . وهي:

- * محلول حمض قوي.
- * محلول حمض ضعيف.
- * محلول قاعدة قوية (مادة قلوية).
- * محلول داري.

ويتطلب كل واحد منها مقارنة مختلفة، لذلك على الطالب أن يمارسها ليصبح قادراً على اختبار الطريقة المناسبة لكل حالة.

1. أ. اكتب العبارات الدالة على الثوابت التالية :

i. pH

ii. K_a

iii. K_b

- ب. احسب قيمة الـ pH في محلول مائي من حمض الهيدروكلوريك، تركيزه $0.00400 \text{ mol dm}^{-3}$ ، مبيناً الخطوات المتبعة لذلك.
- ج. احسب قيمة الـ pH في محلول مائي من حمض البوتانويك، تركيزه $0.00400 \text{ mol dm}^{-3}$ ، تعطى قيمة K_a لهذا الحمض:
- $$K_a = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$
- د. احسب تركيز محلول من هيدروكسيد الصوديوم ناتج عن إذابة 0.25 مول من الهيدروكسيد في 2.00 dm^3 من الماء، واحسب قيمة الـ pH في المحلول. تعطى قيمة $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$.

2. أ. ارسم منحنى تغيرات الـ pH عند معايرة 10.0 cm^3 من محلول من HCl تركيزه $0.200 \text{ mol dm}^{-3}$ بمحلول مائي من الأمونيا تركيزه $0.200 \text{ mol dm}^{-3}$.

- ب. بين لماذا يُعدّ مشعر برتقالي الميثيل مشعراً ملائماً في هذه المعايرة، ولا يُعدّ الفينول فتالين مشعراً ملائماً.
- ج. ارسم منحنى تغيرات الـ pH عند معايرة 25.0 cm^3 من محلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $0.200 \text{ mol dm}^{-3}$ بمحلول من حمض الإيتانويك تركيزه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$.
- د. بين لماذا يُعدّ مشعر الفينول فتالين مشعراً ملائماً في هذه المعايرة ولا يُعدّ برتقالي الميثيل مشعراً ملائماً.
- هـ. نبلغ قيمة الـ pK_a في مشعري أخضر بروم الكريزول وأزرق بروم التيمول 4.7 و 7.0 على التوالي. هل يُعدّ أيّ من هذين المشعرين ملائماً للمعايرة المذكورة في الفقرة أ أو للمعايرة المذكورة في الفقرة ج- السابقين. اشرح إجابتك.

3. أ. احسب قيمة الـ pH في محلول من حمض الإيتانويك، تركيزه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ، ومن إيتانوات الصوديوم بالتركيز ذاته. تعطى قيمة K_a لحمض الإيتانويك: $K_a = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

- ب. احسب عدد مولات إيتانوات الصوديوم التي يجب إضافتها إلى 2.00 dm^3 من محلول من حمض الإيتانويك تركيزه $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ لإنتاج محلول داري نبلغ قيمة الـ pH فيه 5.40.

ج. يتن سبب عدم تغير قيمة الـ pH تغيراً محسوساً في محلول تبلغ قيمة تركيز كل من حمض الإيتانويك وإيتانات الصوديوم فيه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$. عندما يضاف إليه مقدار ضئيل من حمض الهيدروكلوريك.

4. يُعد بروميد النحاس (I)، CuBr ، ملحاً ضعيف الذوبان. تبلغ قيمة جداء ذوبانه $K_{sp} = 3.2 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$.

أ. بين معنى كل من العبارتين :

أ. جداء الذوبان.

أ. مفعول الأيون المشترك.

ب. احسب ذوبانية الملح CuBr في :

أ. في الماء النقي.

أ. في محلول مائي من بروميد الصوديوم تركيزه $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$.

أ. بين سبب الفرق بين قيمتي ذوبانية الملح في 1 و 2.

5. يحوي محلول دائري، حجمه 200 cm^3 ، 6.00 g من حمض الإيتانويك CH_3COOH و 12.3 g من إيتانات الصوديوم CH_3COONa .

تعطى قيم الكتل الذرية للعناصر في هذين المركبين كمايلي :

$\text{H}=1.0$ و $\text{C}=12.0$ و $\text{O}=16.0$ و $\text{Na}=23.0$. كما تعطى قيمة الثابتة K_a لحمض الإيتانويك:

$$K_a = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

أ. احسب تركيز حمض الإيتانويك وإيتانات الصوديوم في المحلول الدائري.

ب. احسب قيمة الـ pH في هذا المحلول.

ج. يتن باستعمال هذا المحلول الدائري مثلاً، لماذا تتغير قيمة الـ pH في المحلول الدائري تغيراً طفيفاً عندما تضاف

إليه مقادير ضئيلة من أيونات الهيدروجين H^+ ، أو أيونات الهيدروكسيد OH^- .

د. اشرح كيف يعمل المحلول الدائري المكون من CO_2 و HCO_3^- على مراقبة قيمة الـ pH في الدم.

6. يحوي محلول مشبع من سلفيد النحاس (I)، Cu_2S ، $1.91 \times 10^{-12} \text{ g}$ من هذا الملح مذابة في 1 dm^3 من الماء. تعطى

قيمتا الكتلتين الذريتين: $\text{Cu}=63.5$ و $\text{S}=32.1$.

أ. اكتب عبارة ثابتة جداء ذوبان هذا الملح K_{sp} .

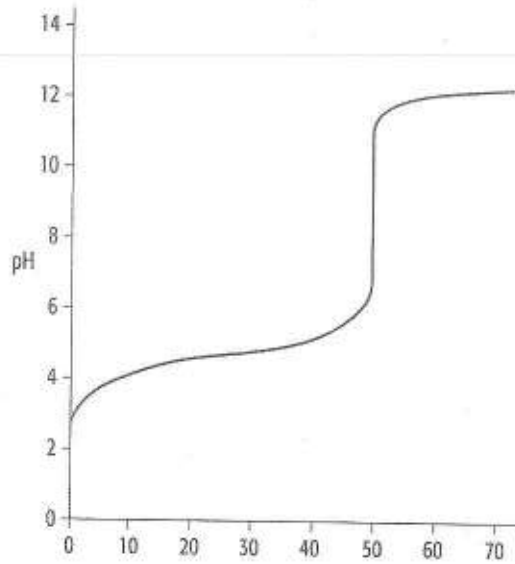
ب. احسب قيمة هذه الثابتة وبين واحداتها .

ج. تبلغ ذوبانية كرومات النحاس (II) CuCrO_4 في الماء $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. وتبلغ ذوبانية سلفات النحاس (II)، CuSO_4 ،

$1.4 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$. ماذا يلاحظ عند إضافة 10 cm^3 من محلول مائي من سلفات النحاس (II) تركيزه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ إلى

إلى حجم مائل من محلول مشبع من كرومات النحاس (II). اشرح إجابتك .

7. أ. كم تبلغ قيمة الـ pH في محلول مائي من الحمض HCl تركيزه 0.25 mol dm^{-3} .
 ب. كم تبلغ قيمة الـ pH في محلول مائي من NaOH تركيزه $0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$. ($K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$)
 ج. يبين المخطط التالي تغيرات قيمة الـ pH في معايرة محلول من حمض الإيثانويك تركيزه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ بمحلول من هيدروكسيد الصوديوم تركيزه $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$.



- أ. بين لماذا لا يُعدُّ برتقالي الميثيل ($pK_a = 3.7$) مشعراً ملائماً في هذه المعايرة.
 ii. هل الفينول فتالين مشعر ملائم لهذه المعايرة. اشرح إجابتك.
 د. حمض البروبانويك حمض ضعيف حيث قيمة الـ pH تساوي 3.1 في محلول منه تركيزه $0.0500 \text{ mol dm}^{-3}$ احسب قيمة الثابتة K_a لهذا الحمض. مبيّننا كافة الخطوات المتبعة لإجراء هذا الحساب.

18 حركية التفاعلات

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

□ شرح الحدود التالية واستعمالها

□ معادلة السرعة

□ مرتبة التفاعل

□ ثابت السرعة

□ عمر- نصف التفاعل

□ الخطوة المحددة لدرجة التفاعل

□ إنشاء معادلات السرعة ذات الصيغة العامة:

$k[A]^m[B]^n$ السرعة، واستخدامها

(يكتفى بالحالات البسيطة من التفاعلات ذات الخطوة الواحدة

وبالعمليات المتعددة الخطى التي فيها m صفر أو 1 أو 2) بما فيها:

□ استنتاج مرتبة التفاعل بطريقة السرعة الابتدائية

□ تبرير المرتبة في كل من تفاعلات المرتبة صفر

والمرتبة الأولى من منحنيات التركيز بدلالة الزمن

□ البرهان على أن الآلية المقترحة للتفاعل متوافقة

مع حركيته المقترحة

□ استنتاج المرتبة التي تعطيها آلية تفاعل معينة

(والعكس بالعكس)

□ حساب السرعة الابتدائية من معطيات التركيز

(صيغ معادلة السرعة الكاملة ليست مطلوبة)

□ تفهم أن عمر النصف في تفاعل من المرتبة الأولى

مستقل عن التركيز

□ استخدام عمر النصف في تفاعل المرتبة الأولى

في الحسابات

□ حساب ثابت السرعة باستخدام طريقة السرعة

الابتدائية

□ ابتكار تقنية تجريبية مناسبة لدراسة التفاعل من

معلومات معروفة

□ تليخيص مختلف أنماط فعل الحفازات المتجانسة

وغير المتجانسة بما فيها:

□ عملية هابر

□ النزع الحفزي لأكاسيد النتروجين من غازات العادم

في محركات المركبات

□ الدور الحفزي لأكاسيد النتروجين في الجو في

أكسدة أكسيد ثنائي أكسيد الكبريت الجوي.

□ دور Fe^{3+} الحفزي في تفاعل $I^- / S_2 O_8^{2-}$

1.18 مقدمة

تعلمنا من الفصل 9 لماذا تزداد سرعة التفاعل عندما:

□ يزداد تركيز المتفاعلات

□ تزداد درجة الحرارة

□ يضاف حفاز إلى المزيج المتفاعل

□ وفي هذا الفصل سنتعرف إلى:

□ الأوجه الكمية لسرعات التفاعل

□ كيف يؤدي ما تعطيه التجربة من معطيات بشأن سرعة

التفاعل إلى التأكد من الآلية المفترضة له.

□ المزيد بشأن تسريع الحفاز لسرعات التفاعل

2.18 سرعة التفاعل

تعريف سرعة التفاعل

تُحسب سرعة التفاعل بقياس تناقص تركيز أحد المتفاعلات أو ازدياد

تركيز أحد المنتجات في فترة من الزمن

تغير التركيز

سرعة التفاعل =

الزمن اللازم لهذا التغير

يعبر عن التركيز عادةً، بوحدات مول. dm^{-3} أما الزمن فيعبر عنه

عادةً بالثانية. وهكذا فإن وحدات سرعة التفاعل عادةً هي مول $dm^{-3} s^{-1}$

ثاً¹ ونصبح في التفاعلات الشديدة البطء مول $dm^{-3} s^{-1}$ أو مول

$dm^{-3} sa^{-1}$



الشكل 1.18 الأضواء الشمالية هي حصيلة العديد من التفاعلات المعقدة في الغلاف الجوي العلوي. معرفة سرعات التفاعل تساعد في تفهم التفاعلات الطبيعية المتضمنة وكيف تضطرب بفعل الاصدارات الصناعية.

اختبر معلوماتك

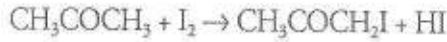
- 1 حول السرعة التالية إلى وحدات مول دم³ ثا⁻¹
a 0.254 غرام من I₂ يستهلك خلال 1.00 ساعة في مزيج متفاعل حجمه 1 دم³
(A_r(I) = 127)
b 0.0440 غ خلات الأثيل تتشكل في 1.00 دقيقة من مزيج متفاعل حجمه 400 سم³

$$(M_r[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = 88.0)$$

2- بالاستمرار

في هذه الطريقة تراقب خاصية فيزيائية من خواص التفاعل عبر فترة زمنية معينة. ومثال ذلك قياس اللون أو قياس الناقلية أو قياس تغيرات حجم الغاز أو ضغطه إذا كان التفاعل يتضمن غازاً. يستخدم القياس اللوني لمراقبة تغير لون أحد المتفاعلات (أو أحد المنتجات).

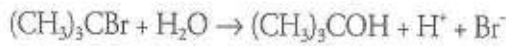
ومثال ذلك تتبع التفاعل بين اليود والبروبانول.



اذ يضمن لون المحلول مع تقدم التفاعل

ويمكن قياس تغير الناقلية.

كما في تتبع التفاعل:



تزداد الناقلية الكهربائية للمحلول مع تقدم التفاعل بسبب تشكل الأيونات في التفاعل. ويمكن استعمال هذه الطريقة حتى عندما توجد أيونات على كلا جانبي معادلة التفاعل. ومما لا شك فيه أن الأيونات تتباين في ناقلية. فمثلاً يمتلك كل من الأيونين H⁺ و OH⁻ الصغيري الحجم ناقلية عالية بالمقارنة مع أيون Br⁻ ذي الناقلية المنخفضة.



الشكل 2.18 يستخدم مقياس اللون في مراقبة التفاعل الكيميائي. يقاس به إنفاذ الضوء خلال "خلية" تحوي المزيج المتفاعل. وكلما كان تركيز المحلول أقل كان أكثر إنفاذاً للضوء.

الحقيقة

يطلق على التفاعلات التي تجري في نحو 10⁻¹⁶ إلى 10⁻¹⁴ ثانية تسمية كيمياء الفيمتو. 1 فيمتوثانية = 10⁻¹⁵ ثانية. نال الكيميائي المصري أحمد زويل في عام 1999 جائزة نوبل في الكيمياء لأعماله الرائدة باستخدام تقنية اللازر- الفائقة السرعة. تمكن هذه التقنية الكيميائيين من تتبع اهتزازات الروابط الفردية وتحليل عمليات كسر الرابطة وإعادة تشكيلها.

لعرفة كيف تتغير سرعة التفاعل مع الزمن لابد من اعتماد طريقة ملائمة تتابع فيها مسير التفاعل.

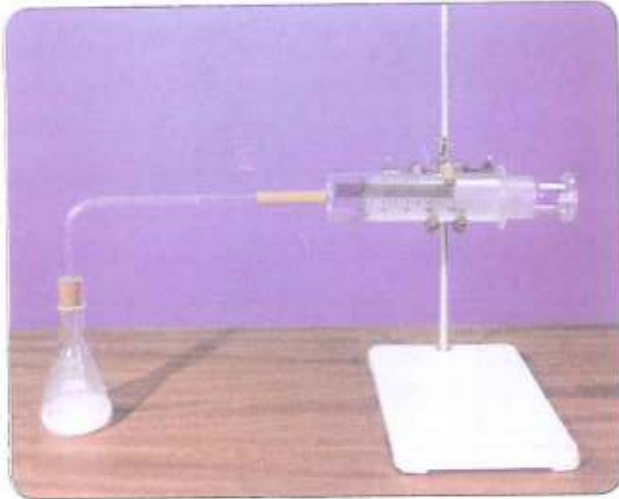
يقاس في هذه الطريقة إما سرعة اختفاء أحد المتفاعلات أو سرعة ظهور أحد المنتجات. وثمة نوعان من الطرائق للقيام بذلك : إما بالاعتيان أو بالاستمرار.

1- بالاعتيان:

تنضمن هذه الطريقة أخذ عينات صغيرة من المزيج المتفاعل في أزمنة مختلفة محددة. ثم تحليل كل من العينات كيميائياً. مثال ذلك الخلطة القلوية لبروم البوتان:



تسحب العينات في أزمنة مختلفة و"تخمد" لايقاف التفاعل أو إبطائه. مثلاً بتبريد العينة في الجليد. ثم يعين تركيز أيون الهيدروكسيد في العينة بالمعايرة بحمض معياري قوي.



الشكل 3.18 يمكن تتبع سرعة التفاعل بقياس تغيرات حجم الغاز الذي يحرره التفاعل. ينطلق في هذه التجربة غاز CO_2 بتفاعل CaCO_3 مع HCl .

اختبر معلوماتك

2 a افترح طريقة مناسبة لتتبع تقدم كل من التفاعلات التالية:

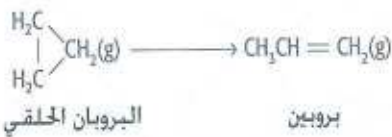
- i $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{I}_2(\text{aq})$
- ii $\text{HCOOCH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$
- iii $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
- iv $\text{BrO}_3^-(\text{aq}) + 5\text{Br}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

b لماذا ينبغي الحفاظ على درجة الحرارة ثابتة في قياس تقدم التفاعل؟

حساب سرعة التفاعل بالرسم البياني

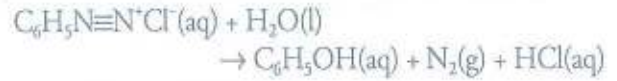
تتغير سرعة التفاعل عادة مع تقدم التفاعل بسبب تناقص تركيز المتفاعلات.

لنضرب مثلاً تصاوغ البروبان الحلقي:



يمكن تتبع تقدم هذا التفاعل بقياس تناقص تركيز البروبان الحلقي أو قياس تزايد تركيز البروبين. يبين الجدول 1.18 هذه التغيرات في 500°C . أجريت القياسات في درجة حرارة ثابتة

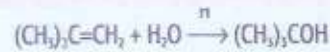
أما تتبع التفاعل بقياس تغير حجم الغاز، فمثاله تفاعل كلوريد الديازونيوم $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ مع الماء:



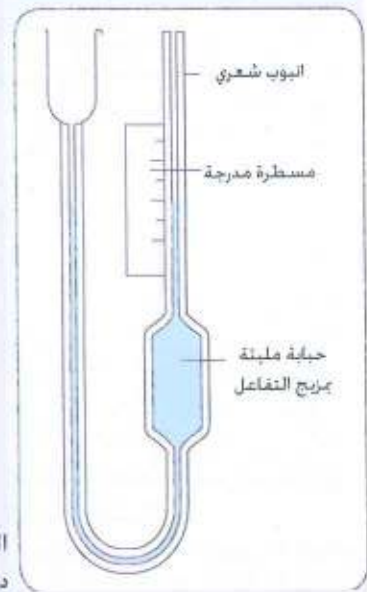
ويتبع التفاعل بقياس تغير حجم الغاز المتحرر بدلالة الزمن. ويمكن استخدام هذه الطريقة في تتبع سرعة التفاعل بين كربونات الكالسيوم وحمض كلور الماء، وينجز ذلك بقياس تغير حجم غاز ثنائي أكسيد الكربون المتحرر بدلالة الزمن.

الحقيقة

يمكن تتبع تقدم بعض التفاعلات بقياس التغيرات الضئيلة في حجم المزيج المتفاعل. مثلاً في تفاعل إمالة ميتل البروبين الذي يتناقض فيه الحجم:



يستخدم جهاز يدعى "ديالومتر" (الشكل 4.18) لقياس التغير الضئيل في الحجم مع الحفاظ على درجة الحرارة بدقة $\pm 0.001^\circ\text{C}$ لماذا؟



الشكل 4.18 مقياس ديالومتر

الزمن / د	البروبان الحلقي / مول دم ³	البروبين / مول دم ³
0	1.50	0.00
5	1.23	0.27
10	1.00	0.50
15	0.82	0.68
20	0.67	0.83
25	0.55	0.95
30	0.45	1.05
35	0.37	1.13
40	0.33	1.17

الجدول 1.18 تراكيز المتفاعل (البروبان الحلقي) والمنتج (البروبين) في فترات 5 دقائق لكل منها (درجة حرارة = 773 K) 500 °C

لأن سرعة التفاعل شديدة التأثر بدرجة الحرارة.

لاحظ استخدام الأقواس المربعة [] حول البروبان الحلقي والبروبين للدلالة على التركيز [بروبين] تعني "تركيز البروبين". يبين الشكل 5.18 كيف يتغير تركيز البروبين مع الزمن.

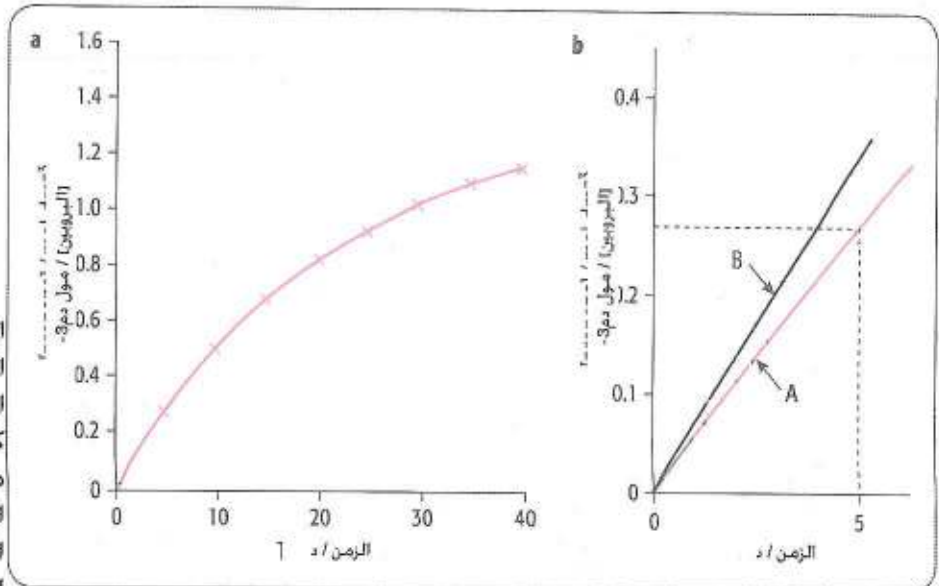
ويظهر الشكل 5.18 b أن تركيز البروبين يزداد من 0.00 إلى 0.27 مول دم⁻³ في فترة الدقائق الخمس الأولى. يستخدم الرمز Δ (حرف يوناني دلتا) للدلالة على تغير كمية ما. إذن يمكن أن نكتب:

$$\text{سرعة التفاعل} = \frac{\Delta (\text{البروبين})}{\Delta \text{الزمن}} = \frac{0.27}{5}$$

$$= 0.054 \text{ مول دم}^{-3} \text{ دقيقة}^{-1}$$

ملاحظة

* حولنا الدقائق إلى ثواني بالضرب بـ 60.
* إشارة الميل سالبة لأن تركيز المادة المتفاعلة متناقص



تساوي هذه القيمة وسطي السرعة في الدقائق الخمس الأولى. وتجدر ملاحظة أن انحناء البياني يتناقض مع الزمن وبالتالي تتناقص السرعة مع الزمن. وبقياس تغير التركيز في فترات زمنية أقصر فأقصر نتعين قيمة سرعة التفاعل بمزيد من الدقة. وإذا جعلنا زمن قياس تغير التركيز ينتهي إلى الصفر أمكننا الحصول على السرعة في لحظة محددة (السرعة الآتية)، وذلك برسم مماسات في نقاط محددة على البياني. يمثل المستقيم B في الشكل 5.18 b مماساً مرسوماً عند بدء المنحني. وهو يعطي قيمة أكثر دقة للسرعة الابتدائية للتفاعل.

يوضح الشكل 6.18 طريقة رسم المماس وحساب السرعة لدى نقطة محددة على المنحني. وقد اعتمدنا في هذا البياني تغير تركيز البروبان الحلقي بدلالة الزمن. نقوم الطريقة على مايلي:

- * اختر نقطة على البياني تقابل زمناً معيناً (5 دقائق مثلاً).
- * ارسم مستقيماً لدى هذه النقطة بحيث يلامس بالكاد المنحني. ينبغي أن تكون كلا الزاويتان بين المستقيم والمنحني متماثلتين.
- * مد المماس المستقيم ليتقاطع مع المحورين.
- * احسب ميل المماس وقيس هذا الميل سرعة التفاعل. يكون الميل في هذا المثال.

$$\text{الميل} = \frac{1.40 - 0.00}{60 \times 35} = \frac{1.40}{2100} = 0.000667 \text{ مول دم}^{-3} \text{ ث}^{-1}$$

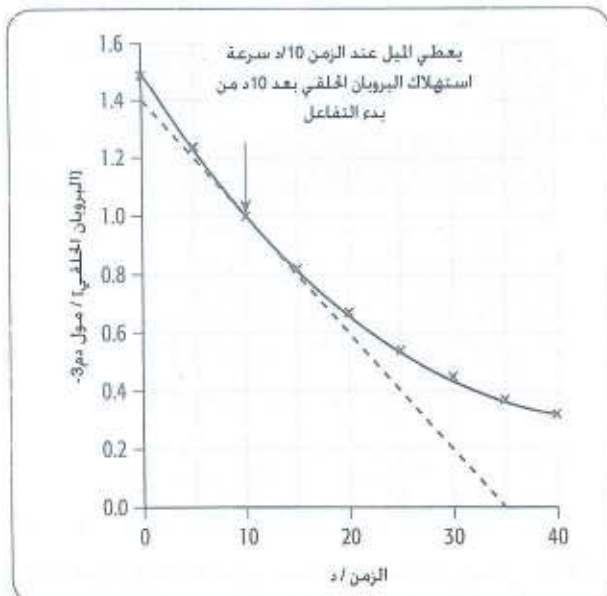
الشكل 5.18 تغير تركيز البروبين مع الزمن في تفاعل البروبان الحلقي ← البروبين a البياني كاملاً b البياني مكبّراً. يمثل الخط A متوسط السرعة خلال الدقائق الخمس الأولى. يمثل الخط B السرعة الابتدائية الفعلية المحسوبة برسم مماس عند بدء المنحني البياني.

المعدل / البروبان الخلفي /	المعدل / البروبان الخلفي /	المعدل / البروبان الخلفي /
$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$	$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$	$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$
$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$	$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$	$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$
$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$	$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$	$10 \times 6.67 \times 10^{-4}$

الجدول 2.18 سرعات تناقص البروبان الخلفي عند تراكيز مختلفة. محسوبة من الشكل 7.18.

يعرض الشكل 8.18 سرعة التفاعل بدلالة تركيز البروبان الخلفي. مبيّن أن السرعة تتناسب طردياً مع تركيز البروبان الخلفي.

فإذا تضاعف تركيز البروبان الخلفي مرتين تتضاعف السرعة بالمقدار ذاته وإذا تناقص تركيز البروبان الخلفي بمقدار الثلث تتناقص السرعة بمقدار الثلث أيضاً.



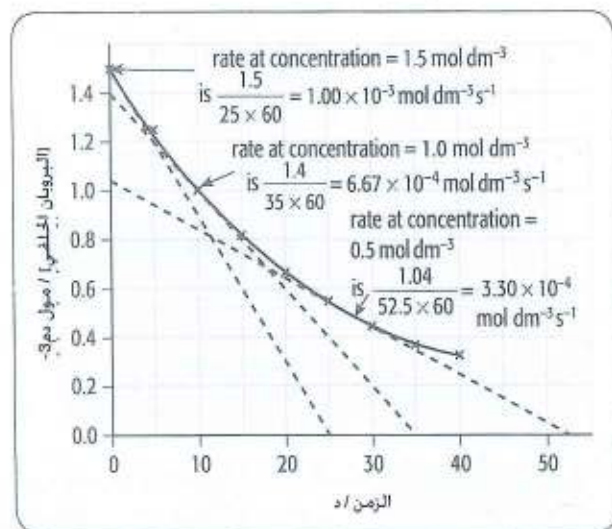
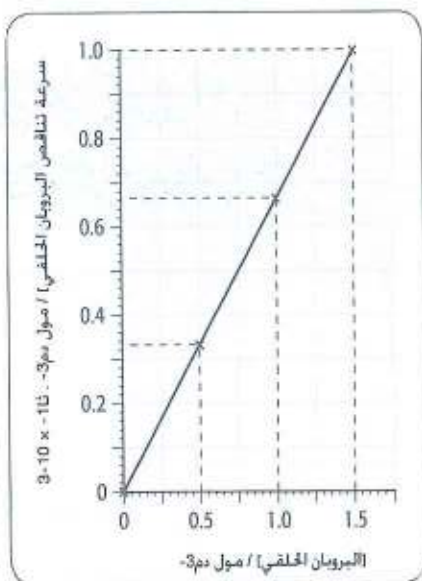
الشكل 6.18 سرعة تناقص تركيز البروبان الخلفي بدلالة الزمن مع تقدم التفاعل. يمكن تعيين سرعة التفاعل في زمن معين برسم المماس وحساب الميل.

* ندر القيمة - $10 \times 6.67 \times 10^{-4}$ مول دم³ ثا⁻¹ على سرعة تغير تركيز البروبان الخلفي
* تساوي هذه سرعة التفاعل بفرض أن تركيز البروبان الخلفي يساوي 1.00 مول دم³

تغيرات السرعة مع تقدم التفاعل

يتناقص تركيز البروبان الخلفي مع مرور الزمن. يمكن تعيين السرعة عند تراكيز مختلفة من البروبان الخلفي برسم المماسات عند عدة نقاط على المنحني. يوضح الشكل 7.18 كيفية إجاز ذلك من أجل قيم تراكيز البروبان الخلفي التالية 1.5 مول دم³ (السرعة الابتدائية) و 1.00 مول دم³ و 0.05 مول دم³. يلخص الجدول 2.18 المعطيات.

الشكل 8.18
سرعة تناقص
البروبان الخلفي
لاحظ ثبات الميل
الذي يساوي
(السرعة / التركيز)



الشكل 7.18 حساب سرعة تناقص تركيز البروبان الخلفي عند أزمنة معينة

الحقيقة

في التفاعلات السريعة جداً يستخدم تقنية مطيافية التدفق الموقوف لدراسة مسار التفاعل. في هذه التقنية يساق حجوم ضئيلة جداً من المتفاعلات بسرعة عالية إلى حجرة مزج، يمضي المزيج المتفاعل منها إلى خلية المراقبة حيث يراقب تقدم التفاعل (عادة بقياس نفاذ الأشعة فوق البنفسجية في العينة). يرسم الحاسوب الموصول بالجهاز، أنياً، بياني سرعة التفاعل بدلالة الزمن.

معادلة السرعة	المعادلة الستوكيومترية
$1 \text{ H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$	السرعة $= k[\text{H}_2][\text{I}_2]$
$2 \text{ NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	السرعة $= k[\text{NO}]^2$
$3 \text{ 2H}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$	السرعة $= k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$
$4 \text{ BrO}_3^-(\text{aq}) + 5\text{Br}^-(\text{aq}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow 3\text{Br}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	السرعة $= k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$

الجدول 3.18 معادلة السرعة لبعض التفاعلات.

المعادلة الستوكيومترية . وبالمثل ليس ثمة علاقة في التفاعلين 3 و

4 بين معادلة السرعة والمعادلة الستوكيومترية

يلزم لتعيين معادلة السرعة القيام بسلسلة من التجارب. ولنأخذ مثالاً التفاعل 3:

"علينا بادئ ذي البدء معرفة كيف يؤثر $\text{H}_2(\text{g})$ في السرعة بأن نغير تركيز $\text{H}_2(\text{g})$ مع ابقاء تركيز $\text{NO}(\text{g})$ ثابتاً.

* تبين النتائج أن السرعة تتناسب مع تركيز الهيدروجين

$$\text{السرعة} = k_1[\text{H}_2]$$

* ثم نعين كيف يؤثر تركيز $\text{NO}(\text{g})$ في السرعة بأن نغير تركيز

$\text{NO}(\text{g})$ مع ابقاء تركيز $\text{H}_2(\text{g})$ ثابتاً.

* تبين النتائج أن السرعة تتناسب مع مربع تركيز NO

$\text{السرعة} = k_2[\text{NO}]^2$. بالجمع بين معادلتنا السرعة نحصل على

معادلة السرعة الإجمالية $\text{السرعة} = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$.

قد تتضمن معادلات سرعة بعض أنواع التفاعلات مركبات ليست موجودة في المعادلة الكيميائية .

اختبر معلوماتك

4 اكتب معادلة السرعة لكل من التفاعلات التالية

a البروبان الحلقي \rightarrow البروبين

حيث السرعة تتناسب مع تركيز البروبان الحلقي



حيث السرعة تتناسب مع مربع تركيز يوديد الهيدروجين



حيث السرعة تتناسب مع تركيز السكر $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ وتركيز H^+

اختبر معلوماتك

3 a i ارسم المعطيات في الجدول 1.18 من أجل ازدياد

تركيز البروبين مع الزمن.

ii احسب السرعة بعد 10 د (حيث يصبح تركيز البروبين 0.5 مول

دم³) برسم المماس.

b استخدم الطريقة ذاتها لحساب سرعة التفاعل عند تركيز

البروبين مساو 0.00 مول دم³ و 0.30 مول دم³ و 0.90 مول دم³

c i احسب تركيز البروبان الحلقي عند تراكيز البروبين التالية:

0.00 و 0.30 و 0.50 و 0.90 مول دم³

ii ارسم بياني سرعة التفاعل بدلالة [البروبان الحلقي] مع الانتباه

إلى أن البياني من أجل تركيز البروبان الحلقي وليس [البروبين] وذلك

لأن تركيز المتفاعلات وليس المنتجات هو الذي يؤثر في السرعة.

3.18 معادلات السرعة

ثابت السرعة ومعادلات السرعة

يبين العمود الثالث في الجدول 2.18 أن سرعة التفاعل تتناسب مع

تركيز البروبان الحلقي (ضمن حدود الخطأ التجريبي). يعبر عن هذا

رياضياً على النحو:

سرعة التفاعل = $k \times [\text{البروبان الحلقي}]$

$$v = k \cdot x$$

يسمى ثابت التناسب k **ثابت السرعة** وتسمى المعادلة معادلة

السرعة للتفاعل المعني. تكتب **معادلة السرعة** عادة خلواً من

إشارة x مثلاً:

السرعة = $k[\text{البروبان الحلقي}]$

لا يمكن الوصول لمعادلة السرعة إلا بالتجربة. وليس من المعادلة

الستوكيومترية.

يعرض الجدول 3.18 بعض معادلات السرعة المعينة تجريبياً. يلاحظ من

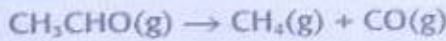
المعادلة 1 أن سرعة التفاعل تتناسب مع تركيز كل من H_2 و I_2 بينما في

المعادلة 2 لا يظهر CO و O_2 في معادلة السرعة بالرغم من وجودهما في

* عندما nm يساوي الصفر، يهمل حد التركيز عندئذٍ لأن أي رقم مرفوع إلى قوة صفر يساوي الواحد.

الحقيقة

ليست مرتبة التفاعل عدداً صحيحاً على الدوام. ثمة بعض التفاعلات مراتبها أعداد كسرية، مثلاً للتفاعل:



مرتبة كلية تساوي 1.5 ومعادلة سرعة هذا التفاعل هي

كثير من التفاعلات التي تتضمن جذوراً حرة لها مراتب كسرية.

$$\text{rate} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{1.5}$$

اختبر معلوماتك

5 عين من أجل كلٍ من التفاعلات في a إلى d (في السؤال 4) كلاً من:

- i مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من التفاعلات
- ii مرتبة التفاعل الكلية

واحدات k

تختلف وحدات k على حسب صيغة معادلة السرعة.

مثال محلول

1 من المعادلة 1 في الجدول 3.18 الخطوة 1 نكتب معادلة السرعة

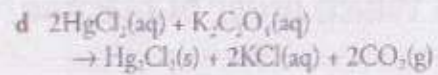
$$\text{rate} = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$$

الخطوة 2 اعد ترتيب المعادلة بدلالة k

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

الخطوة 3 نعوض الواحدات

$$k = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}$$



حيث السرعة تتناسب مع تركيز HgCl_2 ومع مربع تركيز $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$



حيث السرعة تتناسب مع تركيز CH_3COCH_3 ومع تركيز أيونات H^+ لكن لا تأثير لتركيز I_2 في السرعة.

مرتبة التفاعل

تبين مرتبة التفاعل كيف يؤثر تركيز مركب ما في سرعة التفاعل.

تعرف **مرتبة التفاعل** بالنسبة إلى متفاعل معين بأنها القوة التي يرفع إليها تركيز هذا المتفاعل في معادلة السرعة.

مثلاً من أجل معادلة سرعة لا تتضمن سوى متفاعل واحد، تساوي المرتبة القوة التي يرفع إليها التركيز المبين في معادلة السرعة.

فمن أجل المعادلة 2 في الجدول 3.18 معادلة السرعة هي

$$\text{السرعة} = k[\text{NO}]^2 \quad \text{أي أن المرتبة تساوي 2 بالنسبة لـ } [\text{NO}].$$

وعند الحديث عن المرتبة علينا التمييز بين مرتبة التفاعل بالنسبة لمتفاعل معين وبين المرتبة الكلية للتفاعل. ففي المعادلة 3 من

الجدول 3.18 مثلاً:

$$\text{السرعة} = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

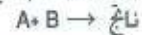
* نقول إن التفاعل هو من المرتبة الأولى بالنسبة لـ H_2 (حيث

السرعة تتناسب $[\text{H}_2]^1$)

* وهو من المرتبة الثانية بالنسبة لـ NO (لأن السرعة تتناسب مع $[\text{NO}]^2$).

* وهو من المرتبة الثالثة الكلية (مجموع القوى هو $3=1+2$)

وكمثال عام في التفاعل



تكون معادلة السرعة من الشكل

$$\text{السرعة} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

حيث:

* $[\text{A}]$ و $[\text{B}]$ تركيزا المادتين المتفاعلتين

* nm هما مرتبة التفاعل لكل من المتفاعلتين

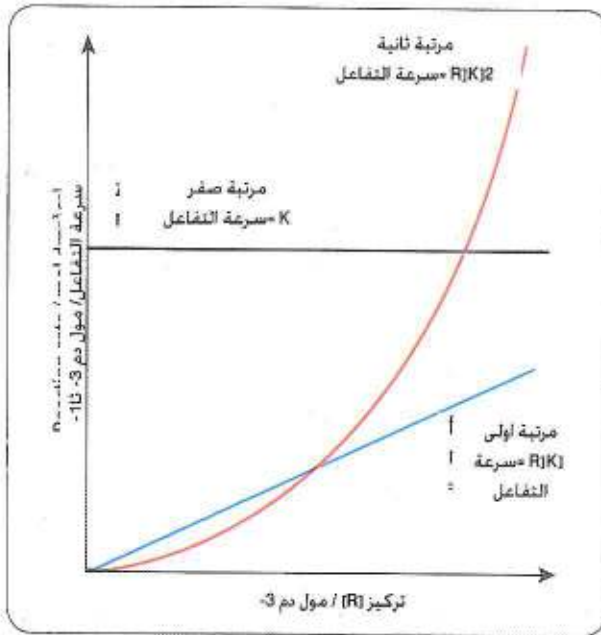
* يمكن أن تأخذ nm القيم 3, 2, 1, 0 أو نادراً أعلى من ذلك (ويمكن أن تكون أعداداً كسرية أو سالبة)

4.18 ما مرتبة التفاعل؟

- يمكن تعيين مرتبة التفاعل باحدى طرائق ثلاث:
- رسم بياني سرعة التفاعل بدلالة تركيز التفاعل
- رسم بياني تركيز التفاعل بدلالة الزمن
- استنتاج قيم اعمار النصف المتتالية للتفاعل من بياني التركيز بدلالة الزمن.

بياني سرعة التفاعل بدلالة الزمن

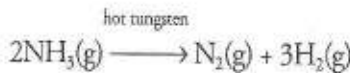
يمكن من بياني سرعة التفاعل بدلالة الزمن أن يعين هل مرتبة التفاعل صفر أم أولى أم ثانية أم ثالثة بالنسبة لأحد المتفاعلات (أو الكلبة). وتندر الحالات التي تزيد فيها مرتبة التفاعل على 2 بالنسبة لأحد المواد في التفاعل. يعرض الشكل 9.18 المنحنيات البيانية المتوقعة لمراتب التفاعل المختلفة.



الشكل 9.18: مراتب التفاعل صفر وواحد واثنان. كيف يؤثر تغير تركيز المتفاعل في المرتبة.

لننظر في بعض أمثلة تفاعلات من المرتبة صفر وأولى وثانية

المرتبة - صفر



معادلة سرعته المستقاة من التجربة هي:

$$\text{rate} = k[\text{NH}_3]^0$$

بياني سرعة التفاعل المرسوم بدلالة التركيز خط مستقيم أفقي (انظر الشكل 9.18). لا تتغير سرعة

الخطوة 4 يختصر مول دم³

$$k = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})}$$

الخطوة 5 وحدات k

ثا⁻¹ مول دم³ = دم³ مول¹ ثا⁻¹

* عند كتابة الوحدات على خط واحد، تتغير إشارة الأس الموجود في الأسفل

* نبدأ كتابة الواحدات بتلك ذات القوى الموجبة.

* لانتس ثا⁻¹ في وحدات السرعة

2 مثال اخر، المعادلة 3 في الجدول 3.18

الخطوة 1 اكتب معادلة السرعة.

$$\text{السرعة} = k[\text{H}_2][\text{NO}]^2$$

الخطوة 2 اعد ترتيب المعادلة بدلالة k.

$$k = \frac{\text{rate}}{[\text{H}_2][\text{NO}]^2}$$

الخطوة 3 نعوض الوحدات.

$$k = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})^2}$$

الخطوة 4 نختصر مول دم³

$$k = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3}) \times (\text{mol dm}^{-3})^2}$$

الخطوة 5 وحدات k.

ثا⁻¹ مول¹ دم⁶ = دم⁶ مول¹ ثا⁻¹ = k

اختبر معلوماتك

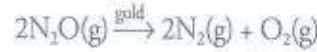
ماهي وحدات k في كل من المعادلات التالية:

- $\text{rate} = k[\text{NO}]^2$
- $\text{rate} = k[\text{NH}_3]^0$
- $\text{rate} = k[\text{BrO}_3][\text{Br}][\text{H}']^2$
- $\text{rate} = k[\text{cyclopropane}]$

التفاعل بتغير التركيز في تفاعل المرتبة صفر. وتساوي k في قيمتها سرعة التفاعل
السرعة = K

ذلك لأن أي عدد مرفوع للقوة صفر = 1

المرتبة - الأولى



معادلة السرعة المستقاة من التجربة هي:

$$\text{rate} = k[\text{N}_2\text{O}]^1$$

وتكتب عادة بالشكل:

$$\text{rate} = k[\text{N}_2\text{O}]$$

البياني المرسوم بين سرعة التفاعل والتركيز خط مستقيم مائل يمر من المركز (انظر الشكل 9.18). تتناسب السرعة طردياً مع تركيز N_2O وبمضاعفة تركيز N_2O مرتين تتضاعف سرعة التفاعل مرتين.

المرتبة - الثانية



معادلة السرعة المستقاة من التجربة

$$\text{rate} = k[\text{NO}_2]^2$$

البياني المرسوم بين سرعة التفاعل والتركيز منحنى صاعد للأعلى (انظر الشكل 9.18). تتناسب هنا سرعة التفاعل طردياً مع مربع تركيز $\text{NO}_2\text{(g)}$.

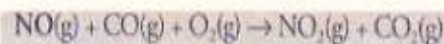
وبمضاعفة تركيز $\text{NO}_2\text{(g)}$ مرتين تزداد السرعة أربعة أضعاف. ويتضح ذلك بمقارنة السرعة في تركيزين مختلفين. 1 مول دم 3° و 2 مول دم 3°

$$k(1)^2 = k = \text{السرعة لدى 1 مول دم } 3^\circ$$

$$k(2)^2 = 4k = \text{السرعة لدى 2 مول دم } 3^\circ$$

اختبر معلوماتك

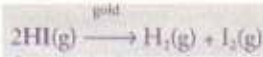
7 ارسـم بياني سرعة التفاعل بدلالة تركيز المتفاعلات بالخط الغامق في التفاعلات التالية:



a

الذي معادلة سرعته:

$$\text{rate} = k[\text{NO}]^2$$



الذي معادلة سرعته

k : السرعة

ملاحظة: يؤدي انخفاض في المرتبة، هذا، فالمرتبة، ليس، ذاتها المتفاعل غير المحمض.

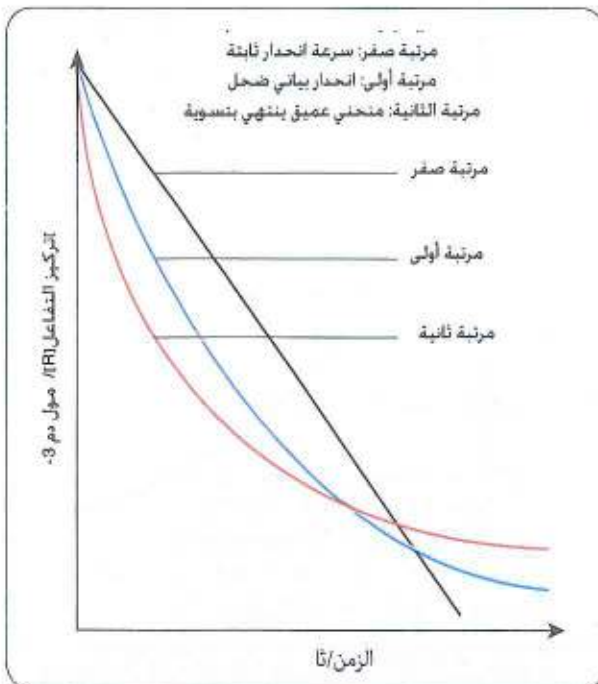


الذي معادلة سرعته:

$$k[(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$$

بيانات تركيز التفاعل بدلالة الزمن

يظهر الشكل 10.18 كيف يمكن التمييز بين مراتب التفاعل صفر وواحد واثنين برسم بياني التركيز بدلالة الزمن. فمن أجل التفاعل من المرتبة صفر البياني مستقيم نازل. ميله يساوي سرعة التفاعل. وبمضي التفاعل بسرعة ثابتة مهما يكن تركيز المتفاعل.

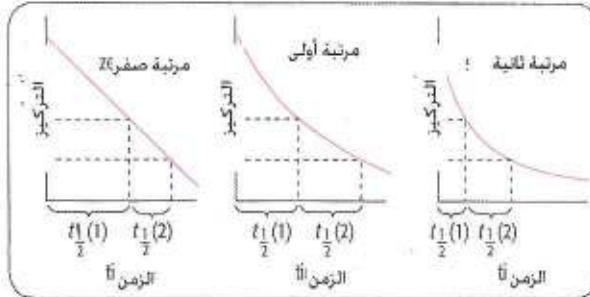


الشكل 10.18 تأثير تغير تركيز المتفاعل في الزمن اللازم لتقدم التفاعل من المرتبة صفر وأولى وثانية.

عمر النصف / د	مول دم-3 / البروبان الحلقي Δ
17.0	2.00 إلى 4.00
$34.3 - 17.0 = 17.3$	1.00 إلى 2.00
$51.0 - 34.3 = 16.7$	0.50 إلى 1.00

الجدول 4.18 يدل القيمة الثابتة فزمن عمر النصف على أن التفاعل هو من الرتبة الأولى.

يبدو بوضوح أن قيم أزمنة أعمار النصف المتتالية متقاربة (17.3, 17.3, 16.7) وسطيها يساوي 17.0 دقيقة في هذا التفاعل. ويمكن القول إن التفاعل من الرتبة الأولى لأن قيم أعمار النصف المتتالية ثابتة تقريباً. وهذا هو الحال في تفاعل الرتبة الأولى حيث زمن عمر النصف مستقل عن التركيز الابتدائي للمفاعل. ويعني هذا أن $t_{1/2}$ لهذا التفاعل تساوي 17 دقيقة مهما تكن القيمة الابتدائية للبروبان الحلقي الذي يبدأ به التفاعل. وهكذا يمكن تمييز تفاعلات الرتبة صفر من تفاعلات الرتبة الأولى من تلك من الرتبة الثانية من قيم أعمار النصف المتتالية لكل منها.

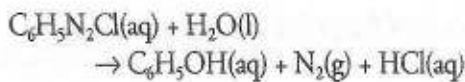


الشكل 12.18 يعين عمر النصف للتفاعلات من الرتبة صفر والرتبة الأولى و الرتبة الثانية من بياني التركيز بدلالة الزمن.

- لتفاعل الرتبة صفر أعمار نصف متتالية متناقصة مع الزمن.
- لتفاعل الرتبة الأولى عمر نصف ثابت.
- لتفاعل الرتبة الثانية أعمار نصف متزايدة مع الزمن (كذلك الأمر مع التفاعلات ذات الرتبة الأعلى من أجل متفاعل معين)

اختبر معلوماتك

9. نضك كلور ديازونيوم البنزين $C_6H_5N_2Cl$ في درجة حرارة الغرفة:



أما من أجل التفاعلين من الرتبة الأولى والرتبة الثانية: فالبياني منحني أكثر عمقاً في تفاعلات الرتبة الثانية منه في الأولى. كما يبدو أن له «ذيلًا» أطول في منطقة التسوية. يمكن التمييز بين النوعين من المنحنيات بتعيين أزمنة أعمار النصف المتتالية للتفاعل.

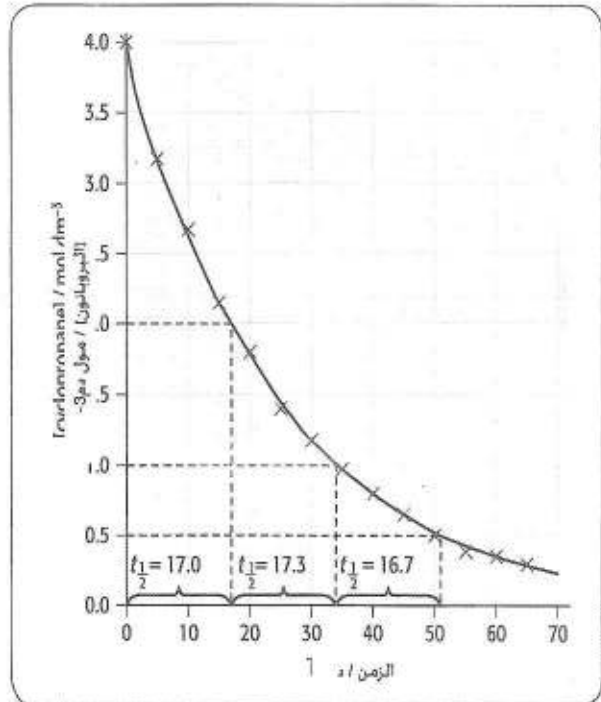
اختبر معلوماتك

8. اكتب معادلة التفاعل، واكتب ثابت التفاعل، واكتب الرتبة من حيث التفاعل، واكتب $t_{1/2}$ في 1.0 م، 0.5 م، 0.25 م، 0.125 م. يتغير التركيز مع الزمن.

عمر النصف وسرعات التفاعل

عمر النصف $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم لتناقص تركيز المتفاعل إلى نصف قيمته الابتدائية.

يبين الشكل 11.18 التالي كيف يقاس زمن عمر النصف في تفاعل البروبان الحلقي إلى البروبين الذي درس سابقاً. بيّننا على المنحني ثلاثة أعمار نصف متتالية قيمها مبينة في الجدول 4.18.



الشكل 11.18 قياس زمن عمر النصف في تصاوغ البروبان الحلقي.

اختبر معلوماتك

a. اذكر كيف تكتب معادلة هذا التفاعل

b. اكتب معادلة الحدوث أدناه في معادلة تفاعل $C_6H_5N_2Cl$ بدلالة الرمز

الزمن	مول دم -3 $[C_6H_5N_2Cl] / 10^{-4}$
0	5.8
200	4.4
400	3.2
600	2.5
800	1.7
1000	1.2
1200	0.8
1400	0.5
1600	0.3

c. عين من الياناسي الأزرق، سميت فيصين، متناهيين لعيد النصف.

d. استنتج مرتبة التفاعل من قيم عمر النصف هذه

يمكن متابعة تقدم التفاعل بقياس السرعة الابتدائية لتشكل

اليود. يعرض الجدول 5.18 سرعة التفاعل الناتجة باستخدام تراكيز

ابتدائية متباينة من كل من المتفاعلات.

فيما يلي طريقة حساب k من معطيات التجربة 1 (كمثال)

الخطوة 1 نكتب معادلة السرعة:

$$\text{السرعة} = k[H_2O_2][I^-]$$

الخطوة 2 أعد ترتيب المعادلة بدلالة k

$$k = \frac{\text{السرعة}}{[H_2O_2][I^-]}$$

الخطوة 3

$$k = \frac{3.50 \times 10^{-6}}{(0.0200) \times (0.0100)}$$

$$k = 1.75 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

ملاحظة: يلاحظ أن تركيز أيون الهيدروجين غير وارد في معادلة السرعة، فالتفاعل هو من المرتبة صفر بالنسبة لـ $[H^+]$.

حساب k من عمر النصف

العلاقة بين عمر النصف وثابت السرعة في التفاعل من المرتبة الأولى، هي:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

ويمكن إعادة كتابتها بالشكل:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

5.18 الحسابات المتضمنة k ثابت

السرعة

حسابات k من التراكيز الابتدائية والسرعة

الابتدائية

يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 مع أيون اليوديد، بوجود أيونات الهيدروجين، معطياً الماء و اليود:



معادلة سرعة هذا التفاعل:

$$\text{سرعة التفاعل} = k[H_2O_2][I^-]$$

التجربة	H_2O_2 / مول دم $^{-3}$	I^- / مول دم $^{-3}$	H^+ / مول دم $^{-3}$	سرعة التفاعل، الابتدائية / مول دم $^{-3}$ ث $^{-1}$
1	0.0200	0.0100	0.01	$10^{-6} \times 3.5$
2	0.0300	0.0100	0.01	$10^{-6} \times 5.30$
3	0.0050	0.0200	0.02	$10^{-6} \times 1.75$

الجدول 5.18 سرعات التفاعل من أجل عدة تراكيز ابتدائية لكل من H_2O_2 و I^- و H^+

6.18 استنتاج مرتبة التفاعل من

المعطيات التجريبية

يمكن باستخدام أي من الطرائق المذكورة في القسم 4.18 (الصفحة 268) تعيين مرتبة التفاعل. ننظر الآن بالتفصيل في بعض الأمثلة الأكثر تعقيداً.

استخدام المعطيات المستقاة من مسار التفاعل

نقوم في هذه الطريقة بإجراء تجربة واحدة أو أكثر بتركيز ابتدائية معلومة للمتفاعلات. ونتابع مسار التفاعل حتى تمامه (أو نحوه). تتبع الخطوات التالية في تحليل المعطيات :

الخطوة 1 نرسم بياني تغير تركيز متفاعل ما (أو منتج) بتغير الزمن.

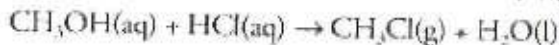
الخطوة 2 نرسم ماس المنحني لدى عدة نقاط تقابل تراكيز معينة للمتفاعل.

الخطوة 3 : نحسب ميل المماس لدى كل تركيز اخترناه. نحسب سرعة التفاعل من الميل المحسوب .

الخطوة 4 : نرسم بياني سرعة التفاعل بدلالة التركيز.

مثال محلول

يتفاعل الميثانول مع حمض كلور الماء في 25 م° معطياً كلورالميثان والماء:



يمزج عدد من مولات الميثانول مع عدد متساوٍ من مولات حمض كلور

الماء في 25°C. يتتبع مسار التفاعل على النحو:

* تؤخذ سلسلة من العينات بمقدار ضئيل في أزمنة متتالية. ثم

* نعاير كل عينة بمحلول معياري من هيدروكسيد الصوديوم

يعرض الجدول 6.18 المعطيات الناتجة.

إن $t_{1/2} = 17.0$ دقيقة من أجل تفاعل البروبان الحلقي إلى البروبين من المرتبة الأولى. ومنه:

* تحول الدقائق إلى ثواني.

* نعوض قيمة $t_{1/2}$ في المعادلة:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{17.0 \times 60} = 6.79 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

وهي تقارب القيمة الواردة في الجدول 2.18.

يمكن حساب ثابت السرعة للتفاعلات من المرتبة صفر و الثانية لكن مع قليل من التعقيد.

الحقيقة

يمكن كتابة معادلة السرعة بصيغ فاصلية و تكاملية.

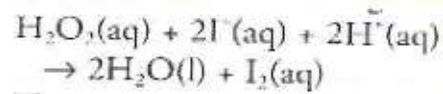
فالرقم 0.693 في المعادلة

$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ مشتق من الصيغة المكاملة لمعادلة سرعة التفاعل من المرتبة الأولى التي صيغتها:

$$\ln 2 = k t_{1/2} \quad (\ln 2 \text{ تساوي } 0.693)$$

اختبر معلوماتك

10. استخدم معطيات التفاعل التالي وحسب ثابت سرعة التفاعل التالي.



(1) H_2O_2 = معادلة السرعة

ب. استخدم الصيغة $t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ لحساب ثابت سرعة التفاعل التالي.

المرتبة الأولى عمر نصف محلول H_2O_2 480 ثانية. ثابت سرعة تفاعل التفاعل هو $6.79 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ قيمة

$$\frac{1.480}{2000 \times 60} = 1.23 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(حوّل الزمن إلى ثواني بالضرب بـ 60)

يعرض الجدول 7.18 سرعات التفاعل المقابلة لخمس قيم تراكيز مختلفة للحمض .

الزمن / د	التركيز / مول دم ⁻³	السرعة من البياني / مول دم ⁻³ د ⁻¹	السرعة من البياني / مول دم ⁻³ د ⁻¹
0	1.84	2.30×10^{-3}	3.83×10^{-5}
200	1.45	1.46×10^{-3}	2.43×10^{-5}
400	1.22	1.05×10^{-3}	1.75×10^{-5}
600	1.04	0.74×10^{-3}	1.23×10^{-5}
800	0.91	0.54×10^{-3}	0.90×10^{-5}

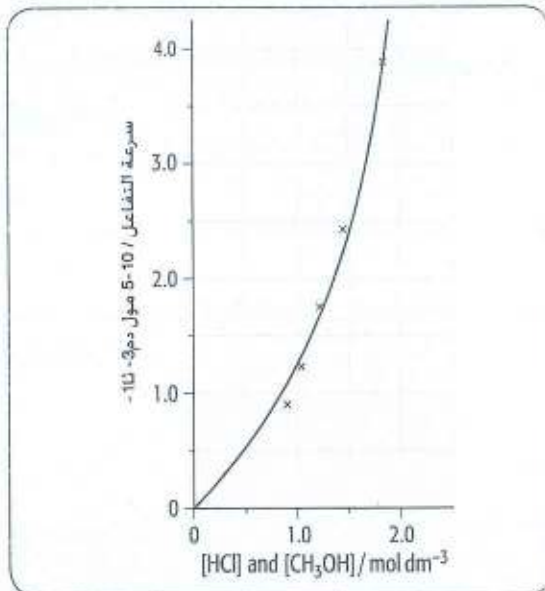
الجدول 7.18 قيم السرعة المحسوبة في تفاعل الميثانول مع حمض كلور الماء

الخطوة 4 يرسم بياني لسرعة التفاعل بدلالة التركيز ، فيكون

المنحنى الناتج من الشكل المبين في 14.18 . حيث رسمت السرعة

بدلالة تركيز الحمض أو الميثانول لا فرق ، لأن كلا التركيزين يتناقصان

مع الزمن بالسرعة ذاتها.

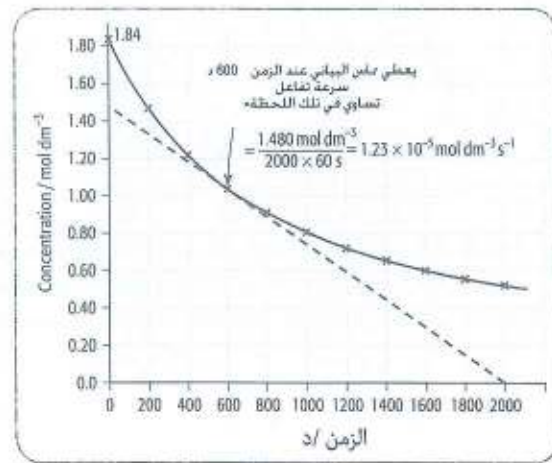


الشكل 14.18 بياني يعرض تأثير تغيرات تركيز حمض كلور الماء (أو الميثانول) في سرعة التفاعل . يظهر من البياني أن التفاعل على الأرجح ، من المرتبة الثانية.

الزمن / د	[HCl] / مول دم ⁻³	[CH ₃ OH] / مول دم ⁻³
0	1.84	1.84
200	1.45	1.45
400	1.22	1.22
600	1.04	1.04
800	0.91	0.91
1000	0.81	0.81
1200	0.72	0.72
1400	0.66	0.66
1600	0.60	0.60
1800	0.56	0.56
2000	0.54	0.54

الجدول 6.18 المعطيات الحركية لتفاعل الميثانول مع حمض كلور الماء.

الخطوة 1 يرسم بياني تركيز حمض كلور الماء بدلالة الزمن (الشكل 13.18)



الشكل 13.18 يتناقص تركيز كل من حمض الكلور الماء و الميثانول بالسرعة ذاتها مع الزمن .

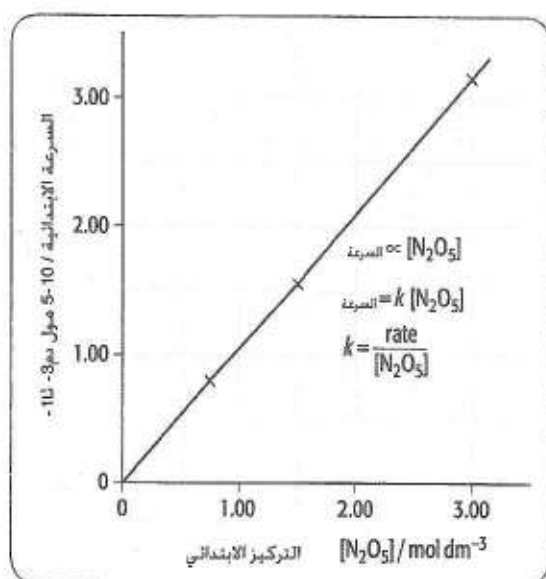
الخطوة 2 يرسم عدة ماسات للبياني في عدة نقاط تقابل عدة تراكيز . يقابل المماس المرسوم في الشكل 13.18 تركيزاً [HCl] = 1.04 مول دم⁻³.

الخطوة الثالثة: يحسب من أجل كل ماس مرسوم ميله وتحسب منه سرعة التفاعل. تقابل السرعة في الشكل 13.18 عند تركيز [HCl] = 1.04 مول دم⁻³.

يعرض الجدول 8.18 تغير السرعة الابتدائية للتفاعل بتغير تركيز N_2O_5 الابتدائي

تركيز N_2O_5 الابتدائي / مول دم ³	السرعة الابتدائية / 10^{-5} مول دم ⁻³ ثا ⁻¹
3.00	3.15
1.50	1.55
0.75	0.80

الجدول 8.18 معطيات تفكك أكسيد النتروجين (V)



الشكل 15.18 تتناسب السرعة الابتدائية لتفكك أكسيد النتروجين (V) طردياً مع التركيز الابتدائي . يوضح بياني المعطيات (الشكل 15.18) أن السرعة الابتدائية تتناسب طردياً مع تركيز N_2O_5 الابتدائي .

$$\begin{aligned} \text{سرعة التفاعل} &\propto [N_2O_5] \\ &= k[N_2O_5] \end{aligned}$$

يظهر البياني انحناء للأعلى مما يشير إلى أن التفاعل من المرتبة الثانية. لكن بالنسبة لن ؟ فكلما التركيزين للحمض والميتانول متناقص مع الزمن وبالسريعة ذاتها. فأى منهما قد يكون من المرتبة الثانية . لدينا الاحتمالات التالية :

- السرعة = $k[CH_3OH][HCl]$
- السرعة = $k[CH_3OH]^2$
- السرعة = $k[HCl]^2$

لا بد من اجراء المزيد من التجارب للتأكد من الاحتمال الأرجح . والشئ الوحيد الذي يمكننا ان نكون متاكدين منه هو أن التفاعل من المرتبة الثانية الكلية .

اختبر معلوماتك

31. يمكنك اقتراح تجربة بشأن التفاعل بين الميتانول و حمض كلور

الماء للحصول على دليل بشأن تأثير تغير تركيز HCl في السرعة مع بقاء CH_3OH تحت السيطرة.

استخدام السرعات الابتدائية

نستخدم طريقة السرعة الابتدائية عادة عندما تكون سرعة التفاعل بطيئة.

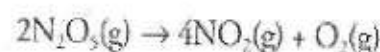
- جرى عدة تجارب بتراكيز ابتدائية معلومة لكل من المتفاعلات.
- تعين سرعة التفاعل الابتدائية إما برسم ماس البياني عند بدء التجربة ، أو بقياس تركيز أحد المتفاعلات أو للمنتجات مباشرة بعد بدء التجربة .
- يرسم من أجل كل من المتفاعلات بياني السرعة الابتدائية بدلالة تركيز المتفاعل المعني.

اختبر معلوماتك

12. ما هي مرتبة تفاعل تفكك أكسيد النتروجين (V) ؟
b احسب. من معطيات الجدول 8.18 من أجل تركيز N_2O_5 يساوي 3.00 مول دم⁻³ . ثابت سرعة هذا التفكك .

مثال محلول

يتفكك أكسيد النتروجين (V) ، N_2O_5 ، معطياً أكسيد النتروجين (VI) والاكسجين :

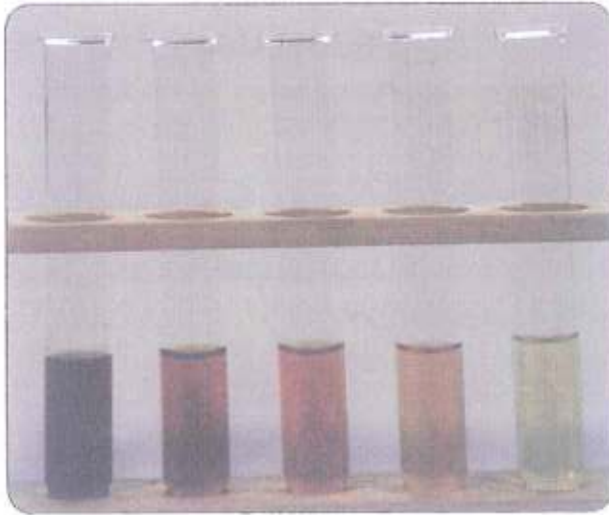


وبمقارنة التجريبتين 1 و 4 (تركيز حمض كلور الماء والبروبانول ثابتان)

يلاحظ أن مضاعفة تركيز اليود من $10^{-3} \times 0.625$ إلى $10^{-3} \times 0.125$

مول دم³ لا تأثير له في السرعة.

• التفاعل من المرتبة صفر بالنسبة لليود.



الشكل 16.18 يمكن متابعة سرعة تفاعل اليود مع البروبانول بملاحظة الاضمحلال التدريجي للون المزيج المتفاعل مع تقدم التفاعل

اختبر معلوماتك

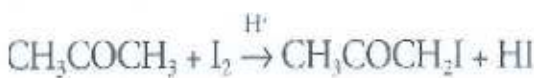
- 13 اكتب معادلة سرعة التفاعل المحفوز بالحمض بين اليود والبروبانول
- b احسب من هذه المعادلة مع المعلومات في الجدول 9.18 (التجربة 1) قيمة ثابت السرعة لهذا التفاعل.

7.18 الحركية وآلية

التفاعل

الخطوة المحددة للسرعة

رأينا في المثال المحلول 5 أن التفاعل:

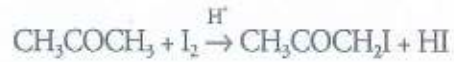


لا يظهر اليود في معادلة سرعته بل يظهر H^+ .

• أي أن المتفاعل الذي يظهر في المعادلة الكيميائية قد يكون عديم التأثير في معادلة السرعة.

مثال محلول

5 تصف المعادلة التالية تفاعل البروبانول مع اليود. خُفِرَ أيونات الهيدروجين هذا التفاعل:



يمكن متابعة التفاعل باستخدام مقياس اللون. يخبولون اليود

البنّي مع تقدم التفاعل. يضم الجدول 9.18 النتائج التجريبية.

الدرجة	$[\text{HCl}] / \text{mol dm}^{-3}$	البروبانول / $\text{mol dm}^{-3} \times 10^{-3}$	اليود / $\text{mol dm}^{-3} \times 10^{-3}$	السرعة الابتدائية / $10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
1	1.25	0.50	1.25	10.9
2	0.625	0.50	1.25	5.4
3	1.25	0.25	1.25	5.1
4	1.25	0.50	0.625	10.7

الجدول 9.18 النتائج التجريبية لتفاعل تراكيز مختلفة من اليود مع البروبانول

يلاحظ أن:

• المعطيات نتائج تجارب فعلية لذا يجب أخذ الأخطاء التجريبية بالحسبان.

• حمض كلور الماء هو مصدر أيونات الهيدروجين.

• يلاحظ في هذه الطريقة كيف يؤثر تغيير تركيز كل من

المتفاعلات بالتناوب في السرعة. فحتى تكون المقارنة

صحيحة (من أجل متفاعل معين) ينبغي أن تكون تراكيز بقية المتفاعلات ثابتة.

• بمقارنة التجريبتين 1 و 2 (حيث تركيز كل من اليود والبروبانول ثابت).

• يلاحظ أن:

• مضاعفة تركيز أيونات H^+ مرتين، من 0.625 إلى 1.25 مول دم³

يؤدي إلى مضاعفة السرعة مرتين.

• التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لأيون H^+ .

بمقارنة التجريبتين 1 و 3 يلاحظ أن:

مضاعفة تركيز البروبانول مرتين من $10^{-3} \times 0.25$ إلى $10^{-3} \times 0.50$

مول دم³ يؤدي إلى مضاعفة السرعة مرتين. فالتفاعل من المرتبة

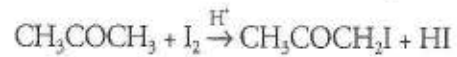
الأولى أيضاً بالنسبة للبروبانول.

* قد يكون لمادة مع أنها ليست من المتفاعلات في المعادلة الكيميائية. تأثير في معادلة السرعة.

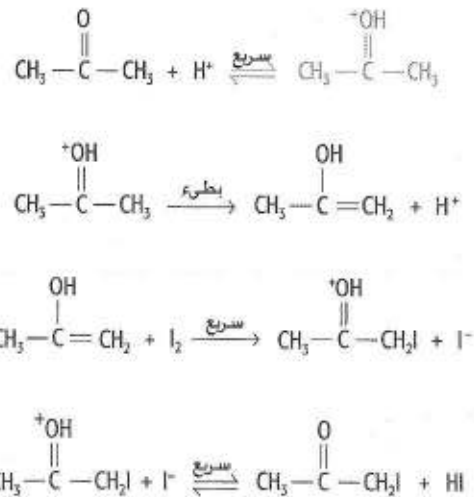
وقد سلف في تفاعلات الكيمياء العضوية ذكر أن التفاعلات تجري بعدة خطوات نسميها آلية التفاعل. ولا تنسأوى هذه الخطوات في سرعاتها. وتعتمد سرعة التفاعل الكلية على الخطوة الأبطأ بينها ونسميها **الخطوة المحددة للسرعة**. إذا ظهر تركيز أحد المتفاعلات في معادلة السرعة. فإن هذا التفاعل (أو المواد التي تتفاعل بعضها مع بعض لتعطيها) يظهر في الخطوة المحددة للسرعة. أما إذا كان ثمة مادة ما لا تظهر في معادلة السرعة الكلية فلا علاقة لها بالخطوة المحددة للسرعة. وهكذا في تفاعل اليود مع البروبان يدخل H^+ وليس اليود في الخطوة المحددة للسرعة.

البرهان على آلية التفاعل الممكنة

يمكن بالاستعانة بالمعطيات الحركية البرهان على الآلية المقترحة للتفاعل. ومن المهم أن ندرك أن الآلية لا نستنتج من المعطيات الحركية. فالمعطيات الحركية تدلنا فقط على أن آلية تفاعل مقترحة هي آلية ممكنة. مثلاً ثمة العديد من الآليات التي اقترحت للتفاعل:



يعرض الشكل 17.18 واحدة من الآليات المقترحة:

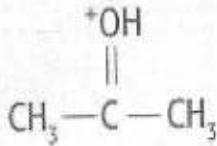


الشكل 17.18 تتلقى جزيئة البروبانولون بسرعة أيون هيدروجين مشكلة مركباً وسطياً بشكل ببطء بروبين - 2 - أول الذي يتفاعل بسرعة مع اليود لاعطاء الناتج.

معادلة سرعة هذا التفاعل هي:

$$\text{السرعة} = k[CH_3COCH_3][H^+]$$

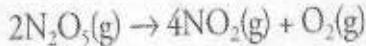
وما كان بالإمكان التوصل إلى هذه الآلية من معادلة السرعة. لكن الآلية المقترحة متوافقة مع معادلة السرعة. لاتتضمن الخطوة البطيئة (الخطوة المحددة للسرعة) أيًا من البروبانولون أو أيون الهيدروجين مباشرة. لكن المركب الوسيطى وصغيته:



مشتق من مواد تعطيها عندما تتفاعل سوية (البروبانولون وإيونات

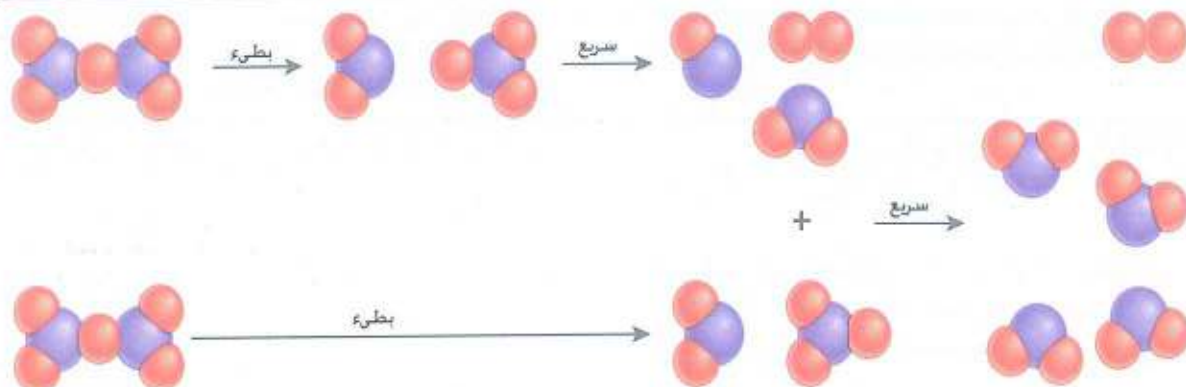
الهيدروجين) وهكذا يظهر كل من CH_3COCH_3 و H^+ في معادلة السرعة.

أما التفاعل بين المركب الوسيطى $CH_3C(OH)=CH_2$ واليود فهو سريع و جزيئات اليود ليست متضمنة في الآلية الا بعد تجاوز الخطوة المحددة للسرعة. لذلك لاتتعلق السرعة بتركيز اليود. رأينا في الصفحة 274 أن معادلة سرعة التفاعل:

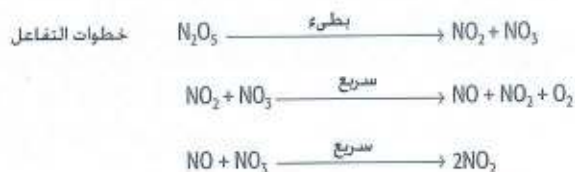


هي: $\text{السرعة} = k[N_2O_5]$. يعرض الشكل 18.18 الية مقترحة لهذا التفاعل. توحى معادلة السرعة بأن جزيئة N_2O_5 واحدة متضمنة في الخطوة المحددة للسرعة. ينطبق هذا على الآلية المقترحة التي تفترض أن تفكك N_2O_5 لتشكيل NO_2 و NO_3 هي الخطوة البطيئة.

أما الخطوات التي تلي فهي سريعة نسبياً ولا تأثير لها في معادلة السرعة.

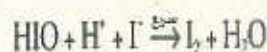
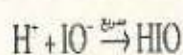
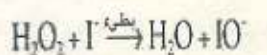


في الخطوة الاولى تنقسم الجزيئات، ولا تدخل في تصادم
الواحدة على الاخرى



لاحظ أن على جزيئين من N_2O_5 أن يكونا قد تفاعلتا من
أجل انهاء الخطوات اللاحقة

الشكل 18.18 تبين معادلة السرعة أن تفكك جزيئات N_2O_5 (الفردية هي الخطوة المحددة للسرعة، أما التفاعلات اللاحقة فهي أسرع نسبياً ولا تؤثر في
السرعة الكلية. حاول أن تضاهي بين خطوات التفاعل مع تلك في الشكل الأيضاحي لتكوين صورة عما يحصل.



فسر لماذا تتفق هذه الآلية مع معادلة السرعة.

استقاء مرتبة التفاعل من آلية التفاعل

يمكن التوصل إلى معرفة مرتبة التفاعل من آليته المعطاة له إذا
كنا نعرف المركبات المتوسطة الموجودة في الخطوة المحددة للسرعة
(أو نعلم المواد التي تتفاعل لإعطاء المركب المتوسط). نضرب مثلاً
تفاعل البروبانون مع البروم في وسط قلوي:



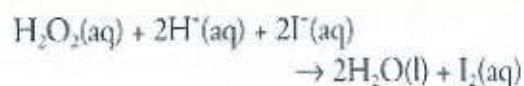
يعرض الشكل 19.18 آلية التفاعل المقترحة

الحقيقة

إذا اشتملت الخطوة المحددة للسرعة على جسيم واحد فقط
(ذرة أو أيون أو جزيئة) قبل أن التفاعل احادي الجزيئة. أما إذا كان
ثمة جسيما (متماثلان أو مختلفان) في الخطوة المحددة للسرعة
فالتفاعل ثنائي الجزيئة. أما التفاعلات ذات الآلية الثلاثية الجزيئة
فنادرة، ويعزى ذلك إلى أن احتمال تصادم ثلاثة قسيمات في الآن
نفسه جد ضئيل.

اختبر معلوماتك

14 يتفاعل محلول مخمض من الماء الأكسجيني مع أيونات
اليوديد.

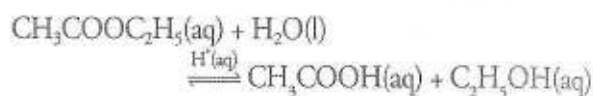


معادلة سرعة هذا التفاعل:

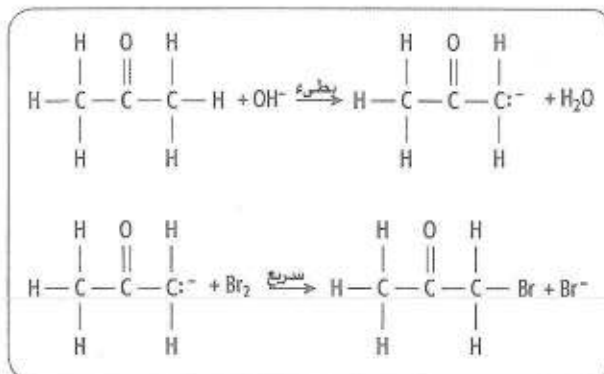
$$\text{السرعة} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]$$

اقترحت الآلية التالية لهذا التفاعل:

• **الحفازات المتجانسة** يكون الحفاز هنا في طور واحد مع المزيغ المتفاعل. مثالها عندما تحفز أيونات الهيدروجين حلمهة الاسترات:



تكون التفاعلات مع المنتجات مع الحفاز في طور مائي واحد. • **الحفازات غير المتجانسة** يكون الحفاز هنا في طور منفصل عن المزيغ المتفاعل. مثلاً عندما يحفز تفكك فوق أكسيد الهيدروجين بأكسيد المنغنيز (IV)

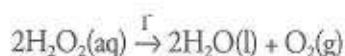
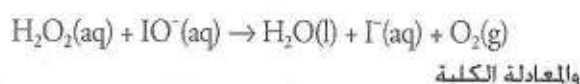
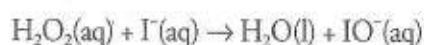


الشكل 19.18 آلية تفاعل "برومة" البروبانول في وسط قلوي.

يكون الحفاز MnO_2 في طور صلب، بينما الماء الأكسجيني في طور سائل.

الحفازات المتجانسة

كثيراً ما تتضمن الحفازات المتجانسة تغييراً في عدد أكسدة الأيونات التي تقوم بالحفز، فمثلاً يحفز مقدار ضئيل من أيونات اليوديد تفكك الماء الأكسجيني بأن تتأكسد في البدء أيونات اليوديد إلى أيونات اليودات (I) وصيغتها IO^- ثم تتفاعل مع مزيد من جزيئات الماء الأكسجيني فتتراجع إلى أيونات اليوديد من جديد.



تتصف أيونات المعادن الانتقالية، عادة، بأنها حفازات جيدة، لمقدرتها على تغيير أعداد الأكسدة فيها.

أمثلة التفاعلات المتجانسة

تفاعل اليود مع البيروكسيدات (بيروكسي دي سلفات) تؤكسد أيون البيروكسيدات $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ أيون اليوديد إلى اليود في تفاعل بطيء: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$ لكلا الأيونين، البيروكسيدات واليوديد، شحنة سالبة. وحتى تتصادم الأيونات وتتفاعل تحتاج إلى مقدار كبير من الطاقة للتغلب على قوى التنافر بينها لدى اقترابها بعضها من بعض.

الخطوة المحددة للسرعة في هذه الآلية هي الخطوة البطيئة. وهي تتضمن جزيئة بروبانول واحدة وإيون هيدروكسيد واحدة. لذا لا يظهر غيرهما في معادلة السرعة. والتفاعل من المرتبة الثانية الكلية، وهو من المرتبة الأولى بالنسبة للبروبانول ومن المرتبة الأولى بالنسبة لأيونات الهيدروكسيد.

$$\text{السرعة} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{OH}^-]$$

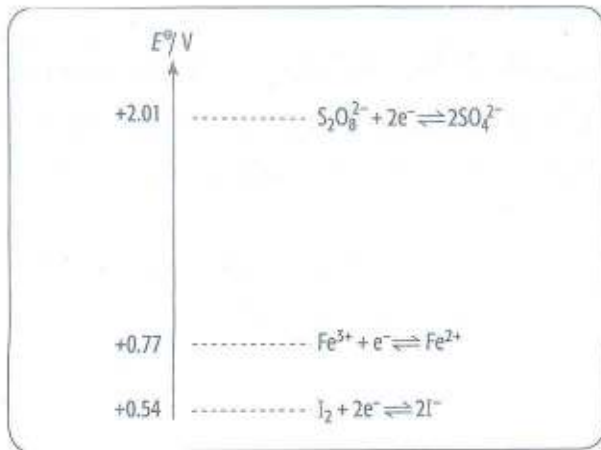
لا يظهر البروم في معادلة السرعة لأن لا دور له إلا في الخطوة السريعة بعد الخطوة المحددة للسرعة.

8.18 الحفازات

ذكر سابقاً في الفصل 9 (الصفحة 155) أن الحفاز يزيد سرعة التفاعل الكيميائي. وهو ينجز ذلك بأن يوفر للتفاعل مساراً بديلاً بطاقة تنشيط أدنى. تصنف الحفازات إلى صنفين رئيسيين:



الشكل 20.18 تنتج بولمرات الإضافة باستخدام حفاز المينالوسين، مثلاً $[(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{ZrCH}_3]^+$ يوضح الشكل مئانة هذا البولمر ومقاومة فلم منه للاندثاق باستخدام رأس قلم رصاص.



الشكل 22.18 مخطط كمون المسرى في حفز التفاعل
 $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

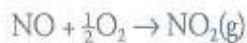
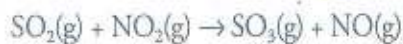
بهذا الشكل على معرفة إمكانية عمل الحفاز دون إعطاء أية معلومات عن سرعة التفاعل.

أكاسيد النتروجين والمطر الحمضي

يتشكل ثنائي أكسيد الكبريت في احتراق الوقود الأحفوري الذي يحتوي الكبريت. وعندما ينطلق ثنائي أكسيد الكبريت إلى الجو يساهم في تكوين المطر الحمضي. وأحدى خطوات تكوين المطر الحمضي أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت إلى ثلاثي أكسيد الكبريت.

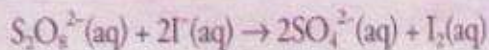


يحفز تفاعل الأكسدة هذا بالعديد من الآليات. يمكن لأكسيد النتروجين (IV) الموجود في الجو من مصادر عدة أن يحفز أكسدة ثنائي أكسيد الكبريت. يعاد تكون أكسيد النتروجين (IV) بالتفاعل مع أكسجين الهواء:

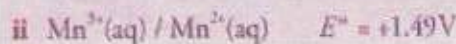
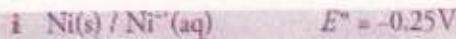


اختبر معلوماتك

15 أ أي من أزواج المواد التالية، أ إلى iv يمكن أن يحفز التفاعل:



اشرح اجابتك

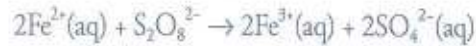


حفز أيونات $Fe^{2+}(aq)$ هذا التفاعل، يتضمن الحفز تفاعلي أكسدة - ارجاع:

• التفاعل الأول: ارجاع أيونات Fe^{3+} إلى أيونات Fe^{2+} بإيوانات I^- :



• التفاعل الثاني: أكسدة أيونات Fe^{2+} بأيونات $S_2O_8^{2-}$ وإعطاء Fe^{3+} من جديد:



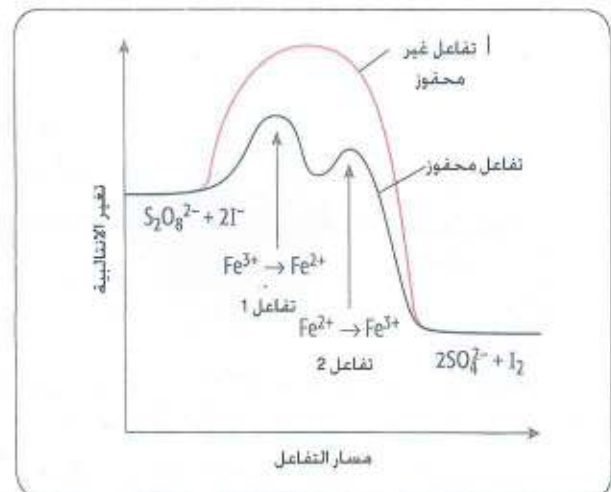
في كلا التفاعلين، الأول والثاني، تفاعل أيونات الحديد الموجبة الشحنة مع الأيونات السالبة بسهولة ويسر نظراً لتجاذب الشحن المتخالفة الشحنة بعضها مع بعض، مما يجعل تفاعلها معاً أسهل بكثير من تفاعل أيونات $S_2O_8^{2-}$ مع أيونات I^- . جدر للملاحظة أنه ليس مهماً ترتيب التفاعلين الاثنين، يمكن لتفاعل أكسدة أيونات Fe^{2+} بأيونات $S_2O_8^{2-}$ أن يحدث في البدء:



بليه التفاعل:



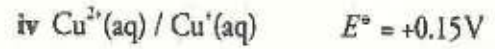
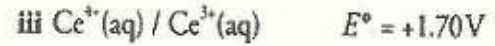
يحفز $Fe^{2+}(aq)$ هذا التفاعل وهو محفز أيضاً بـ $Fe^{3+}(aq)$ يوضح الشكل 21.18 سيماء سوية الطاقة للتفاعل المحفز وغير المحفز. يلاحظ أن للتفاعل المحفز « قمتي طاقة أعظميتين » لأنه تفاعل ذو مرحلتين. ويشترط لعمل هذا الحفاز أن تقع كمونات المساري للتفاعلات التي تتضمن الحفاز بين كمونات المساري التي تتضمن التفاعلين الاثنين. (الشكل 22.18) تقتصر الفائدة في استعمال كمونات المساري



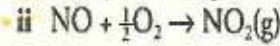
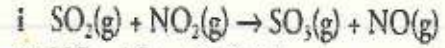
الشكل 21.18 سيماء سويات الطاقة للتفاعل المحفز وغير المحفز بين أيونات البرسلفات وأيونات اليوديد.

تتلخص خطوات امتزاز الهيدروجين على النيكل
كالتالي:

- ينتشر غاز الهيدروجين إلى سطح النيكل
- يمتز الهيدروجين، فيزيائياً، على السطح وذلك بنشوء قوى فان درفالس بين الغاز والسطح.
- يتسبب ذلك في أضعاف الرابطة المشتركة هيدروجين - هيدروجين



b اذكر بدلالة تغير عدد الأكسدة، أي الأنواع التي تتأكسد وأيها التي ترجع في المعادلتين:



أمثلة الحفز غير المتجانس

الحديد في عملية هابر

يتطلب تحضير الأمونيا من النيتروجين والهيدروجين (انظر الصفحة 178) شروطاً معينة من درجة الحرارة والضغط. يحفز التفاعل بالحديد، ويرتكز عمل الحفز على السماح لجزيئات الهيدروجين والنيتروجين بالتجاور على سطح الحديد، فيزداد بذلك احتمال التفاعل بينها.

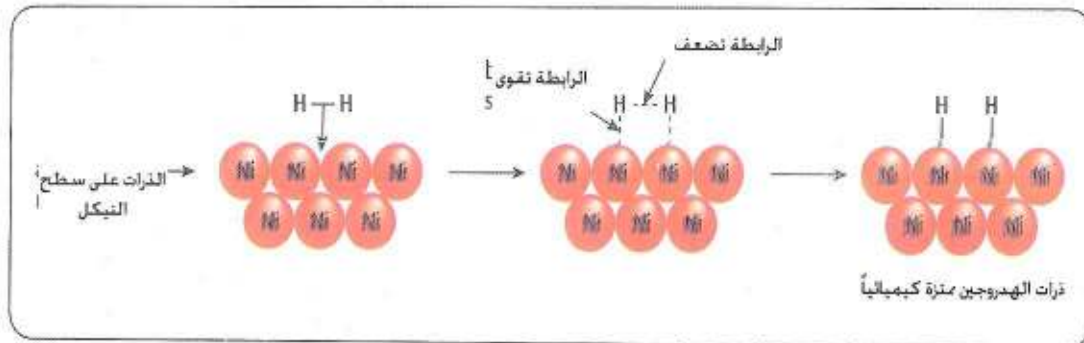
1. يعرض الشكل 24.18 الخطى الخمس في هذا الحفز غير المتجانس. انتشار: ينتشر كل من غازي النيتروجين والهيدروجين إلى سطح الحديد.
2. امتزاز: تمتز الجزيئات المتفاعلة كيميائياً على سطح الحديد. والروابط المتشكلة بين الجزيئات المتفاعلة والحديد إما:
 - أن تكون قوية بما يكفي لأضعاف الروابط المشتركة في جزيئات الهيدروجين والنيتروجين مما يمكنها من التفاعل بعضها مع بعض.
 - أو أن تكون ضعيفة بما يكفي لتتكسر وتسمح للمنتجات بمغادرة السطح.
3. تفاعل: تتفاعل ذرات الهيدروجين مع ذرات النيتروجين على سطح الحديد لتكوين الأمونيا.

الحفز غير المتجانس

يتضمن الحفز غير المتجانس عادة جزيئات غازية تتفاعل على سطح حفاز صلب. يمكن إيضاح آلية هذا النوع من الحفز بالاعتماد على نظرية **الامتزاز**. يحدث الامتزاز الكيميائي (يدعى أيضاً **ارتشاف** كيميائي) عندما ترتبط الجزيئات بذرات السطح الصلب. ويعد النيكل من المعادن الانتقالية الناجحة في الامتزاز الكيميائي لغاز الهيدروجين. يبين الشكل 23.18 عملية امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل.

الحقيقة

عليك الانتباه والتمييز بين الكلمتين امتزاز وامتصاص. تعني الأولى الارتباط بسطح مادة ما، بينما تعني الثانية الدخول إلى عمق المادة - مثل الاسفنج في امتصاصها الماء.



الشكل 23.18 امتزاز الهيدروجين على سطح النيكل

العناصر الانتقالية في المحولات الحفزية:

تعلمت في الفصل (14 الصفحة 219) كيف يمكن للحفاز أن يحول أكاسيد النتروجين وأول أكسيد الكربون الضارة الموجودة في غازات العادم في المركبات إلى غازات غير مؤذية. وللمحول الحفزي بنية داخلية تشبه "قرص العسل" فيها حبيبات مطلية بالبلاتين أو البالاديوم أو الروديوم. وهي تقوم بدور الحفاز غير المتجانس. تتضمن العملية الحفزية الخطوات التالية:

- **امتزاز** أكاسيد النتروجين وأحادي أكسيد الكربون على سطح الحفاز.
- **إضعاف** الروابط التشاركية ضمن أكاسيد النتروجين وأحادي أكسيد الكربون
- **تشكيل** روابط جديدة بين:
- ذرات النتروجين المتجاورة (التكوين جزيئات نتروجين)
- أحادي أكسيد الكربون وذرات الأكسجين لتكوين ثنائي أكسيد الكربون
- **انتزاز** جزيئات ثنائي أكسيد الكربون وانتزاز جزيئات النتروجين من سطح الحفاز.

اختبر معلوماتك

- 16 a صف بشكل عام معنى الانتزاز
b يلعب النيكل دور الحفاز في هدرجة كثير من الألكينات. مثلاً



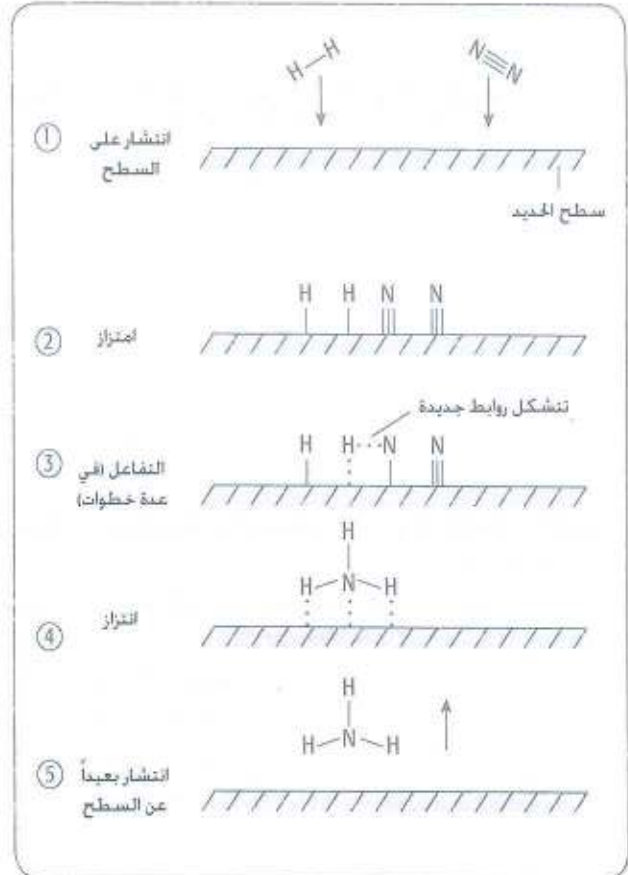
كيف يقوم النيكل بحفز هذا التفاعل. اقترح آلية لذلك بالعودة إلى عمليات الامتزاز والتفاعل على سطح المعدن والانتزاز.

c يحفز الروديوم في المحول الحفزي ارجاع أكسيد النتروجين (II)، NO، إلى نتروجين.

ارسم مخططاً، تبين فيه:

i كيف يمتز NO على سطح معدن الروديوم

ii كيف يتكون النتروجين



الشكل 24.21 آلية محتملة للحفز في عملية هابر

- 4 انتزاز: تضعف الروابط بين الأمونيا وسطح الحديد لتنتهي إلى الكسر
5 انتشار: تنتشر الأمونيا مبتعدة عن سطح الحديد.

الحقيقة

الخطوة المحددة للسرعة في اصطناع النشادر هي امتزاز النتروجين كيميائياً على سطح الحفاز:



وبعد كل من الحديد والروتيونوم والأوسميوم أفضل الحفازات في اصطناع الأمونيا. تكون هذه الحفازات روابط قوية مع النتروجين لكن ليس مفرطة القوة. أما المعادن في الجدول الدوري على يمين هذه المعادن الثلاثة فهي تمتز النتروجين بشكل ضعيف أما تلك التي تقع إلى شمالها فتربط بقوة زائدة بالنتروجين.

الخلاصة

- سرعة التفاعل هي قياس للسرعة التي تستهلك بها المتفاعلات أو السرعة التي تتشكل بها المنتجات. واحداث السرعة: مول دم⁻³ ثا⁻¹.
- تتعلق سرعة التفاعل بتراكيز المتفاعلات في معادلة السرعة التي لا يمكن تعيينها إلا بالتجربة.
- الصيغة العامة لمعادلة السرعة هي:

$$\text{السرعة} = k[A]^m[B]^n.$$

- k - ثابت السرعة
- $[A]$ و $[B]$ تراكيز المتفاعلات التي تؤثر في سرعة التفاعل
- m - مرتبة التفاعل بالنسبة لـ A و n مرتبة التفاعل بالنسبة لـ B
- مرتبة التفاعل الكلية هي مجموع المرتبتين في معادلة السرعة، مثلاً في أعلاه
- $m + n$ المرتبة الكلية هي:
- تعين مرتبة التفاعل بالنسبة لتفاعل معين. تجريبياً إما:
- بقياس السرعة الابتدائية للتفاعل باستخدام تراكيز مختلفة من المتفاعل مع إبقاء تراكيز كل المتفاعلات الأخرى ثابتة.

- بتعيين تغير تركيز متفاعل معين مع تقدم التفاعل، وحسب السرعة من المماسات في عدة نقاط مع البياني.
- يمكن تعيين مرتبة التفاعل من بيانات سرعة التفاعل بدلالة التركيز.
- زمن عمر نصف التفاعل، $t_{1/2}$ هو الزمن اللازم حتى يصبح تركيز المتفاعل نصف ما كان عليه.
- زمن عمر النصف في تفاعل المرتبة الأولى مستقل عن تركيز (أو تراكيز) المتفاعل (المتفاعلات).
- يمكن استخدام زمن عمر النصف في تفاعل المرتبة الأولى في الحسابات لتعيين k ثابت السرعة بالاعتماد على

$$\text{العلاقة: } t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

- الخطوة المحددة للسرعة هي الخطوة الأبطأ في آلية التفاعل، وهي تعين السرعة الكلية للتفاعل.
- تدل مرتبة التفاعل بالنسبة لأحد المتفاعلات على عدد جزيئات ذلك المتفاعل المتضمنة في الخطوة المحددة للسرعة لذلك التفاعل.
- تقدم معادلة السرعة دليلاً داعماً لآلية مقترحة للتفاعل.
- يمكن استنتاج مرتبة التفاعل من آليته إذا كانت الخطوة المحددة للسرعة معلومة.
- يحدث الحفز المتجانس عندما يكون الحفز والمتفاعلات في الطور نفسه
- تتضمن عادة آلية الحفز المتجانس تفاعلات الأكسدة/الارجاع
- من أمثلة الحفز المتجانس:
- دور أكسيد النتروجين في الهواء في الأكسدة الجوية لثنائي أكسيد الكبريت
- أيونات Fe^{2+} or Fe^{3+} حفز التفاعل بين أيونات اليوديد وأيونات البرسلفات
- يحدث الحفز غير المتجانس عندما لا يكون الحفز والمتفاعلات في الطور نفسه.
- تتضمن آلية الحفز غير المتجانس عمليات الامتزاز والتفاعل والانتزاز.
- من أمثلة الحفز غير المتجانس:
- استعمال الحديد في عملية هابر
- النزع الحفزي لأكاسيد النتروجين في غازات العادم المنطلقة من محركات المركبات

أسئلة نهاية الفصل

عون من الفاحص

- تحتاج الأسئلة 1 a, b, 4 a جميعاً منك أن ترسم بيانياً. تأكد من قيامك بالتالي:
- أن يغطي المحوران مثلاً 0.....120 / د) دقيقة و 0.....0.080 / مول دم³ أكثر من نصف الورقة المليمترية
- أحسن تسمية المحورين وأحسن تدرج كل منهما ليخلو مرسومه من الأخطاء.
- أرسم النقاط بدقة باستعمال قلم دقيق النهاية.
- أرسم البياني ماراً بكل النقاط بكل عناية ونعومة.

1. درست سرعة التفاعل بين البوتانون واليود. كان تركيز اليود زائداً في هذه التجربة. قيس تركيز البوتانون في فترات زمنية مختلفة. كانت النتائج كما في الجدول أدناه.

الزمن / دقيقة	0	10	20	30	40	50	60	80	100	120
(البوتانون) / مول دم ⁻³	0.080	0.055	0.035	0.024	0.015	0.010	0.007	0.003	0.001	0.001

- أ. ارسم هذه المعطيات على بياني مناسب.
- ب. بين من البياني المرسوم أن المعطيات في الجدول توافق تفاعلاً من المرتبة الأولى بالنسبة للبوتانون.
- ج. عين مماس البياني عند تركيز البوتانون مساوياً:
 - 0.070 مول دم⁻³
 - 0.040 مول دم⁻³
 - 0.010 مول دم⁻³
- د. ارسم من النتائج في ج بياني سرعة التفاعل (على المحور الشاقولي) بدلالة التركيز (على المحور الأفقي).
- هـ. اشرح النتيجة التي يعطيها البياني بأن التفاعل هو من المرتبة الأولى بالنسبة للبوتانون.

2. التفاعل



من المرتبة صفر بالنسبة لأحد التفاعلات ومن المرتبة الأولى بالنسبة لتفاعل آخر ومن المرتبة الثانية بالنسبة للتفاعل الثالث.

أ. اشرح المعنى المرتبة التفاعل بالنسبة لتفاعل معين.

ب. استنتج من معطيات الجدول التالي مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من التفاعلات C, B, A

التجربة	A /مول دوم -3	B /مول دوم -3	C /مول دوم -3	السرعة /مول دوم -3
1	0.100	1.00	1.00	0.00783
2	0.200	1.00	1.00	0.00802
3	0.300	1.00	1.00	0.00796
4	1.00	0.100	1.00	0.00008
5	1.00	0.200	1.00	0.00031
6	1.00	0.300	1.00	0.00073
7	1.00	1.00	0.100	0.00078
8	1.00	1.00	0.200	0.00158
9	1.00	1.00	0.300	0.00236

ب. أ. اكتب معادلة سرعة هذا التفاعل

أ. ماهي مرتبة التفاعل الكلية؟

أ. احسب ثابت سرعة التفاعل من معطيات التجربة 6. اذكر وحدات الثابت.

ج. اقترح آلية محتملة للتفاعل توافق معادلة السرعة التي كتبت والمعادلة الكيميائية



3. معادلة سرعة تفاعل البروبانون واليود هي:

$$\text{السرعة} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{H}^+][\text{I}_2]^0$$

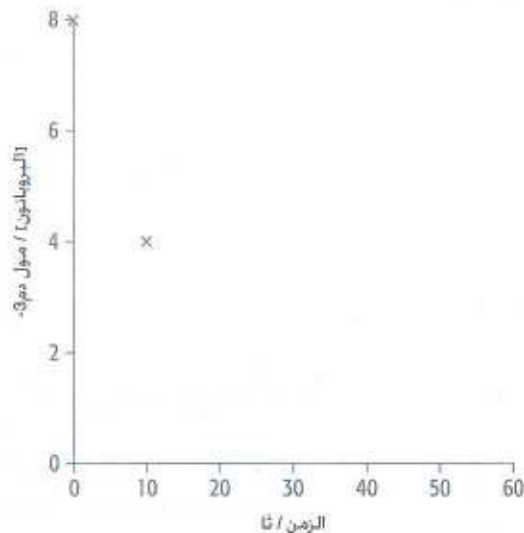
أ. ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة لليود؟

ب. ماهي مرتبة التفاعل الكلية؟

ج. أ. ما المعنى بالحد نصف - العمر؟

أ. في تجربة تفاعل فيها زيادة من اليود مع تركيز ضئيل من البروبانون بوجود $\text{H}^+(\text{aq})$ يقاس تركيز البروبانون في عدة أزمنة متتالية. ماذا يطرأ على عمر نصف تركيز البروبانون مع تقدم التفاعل؟

د. انقل المخطط السابق وعين عليه نقاط اضافية عند ازمدة متتالية كل 10 ثا حتى 50 ثا صل بين النقاط بخط منتظم.



- ه. اشرح حد «الخطوة المحددة للسرعة»
و. اقترح آلية ممكنة للخطوة المحددة لسرعة التفاعل بين اليود والبروبانول.

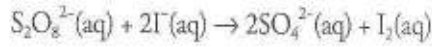
4. يحفز أكسيد المنغنيز (V) تفاعل تفكك H_2O_2 إلى الماء والاكسجين.
أ. عرّف الحفز.
ب. يضم الجدول التالي نتائج تفكك عينة من الماء الأكسجيني.

الزمن / دقيقة	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$[H_2O_2]$ / مول دم ⁻³	1.60	1.04	0.61	0.40	0.25	0.16	0.10	0.06	0.04

- أ. ارسم بياني تركيز الماء الأكسجيني (المحور الشاقولي) بدلالة الزمن (المحور الأفقي).
ارسم أفضل المنحنيات انطباقاً على النقاط.
أ. عين من البياني السابق عمر النصف للتفاعل. ضمن اجابتك تفصيلات العمليات المجرة.
أ. اكتب معادلة سرعة التفاعل بعد 2 دقيقة.
ج. أ. اكتب معادلة سرعة التفاعل. اشرح اجابتك.
أ. من اجابتك في القسم ب، أ. احسب قيمة ثابت السرعة k . اذكر واحداته.
أ. عين من معادلة السرعة سرعة التفاعل عندما $[H_2O_2] = 2$ مول دم⁻³

5. ت. تفاعل أيون البرسلفات $S_2O_8^{2-}$ مع أيون اليوديد في المحلول المائي لتكوين اليود وأيون السلفات.

المعادلة 1



تقارن سرعة التفاعل الابتدائية بقياس الزمن اللازم لإنتاج مقدار محدد من اليود وذلك باستعمال أربعة تراكيز ابتدائية مختلفة من $S_2O_8^{2-}$. يعرض الجدول التالي النتائج:

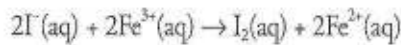
$[S_2O_8^{2-}] / \text{mol dm}^{-3}$	سرعة التفاعل الابتدائية / s^{-1}
0.0200	4.16×10^{-3}
0.0150	3.12×10^{-3}
0.0120	2.50×10^{-3}
0.0080	1.70×10^{-3}

أ. ارسم بياناً مناسباً لحساب سرعة التفاعل

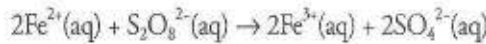
ب. استنتج مرتبة التفاعل بالنسبة للبرسلفات. اشرح اجابتك.

ج. لتفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة لأيونات اليود. استعن بهذه المعلومة مع اجابتك في b واكتب معادلة السرعة الكلية للتفاعل.

د. يتصف تفاعل البرسلفات مع أيونات اليوديد بأنه بطيء. يمكن تسريعه بإضافة بضع قطرات من أيونات $Fe^{3+}(aq)$. حيث تجري حينئذٍ التفاعلات التالية:



المعادلة 2



المعادلة 3

أ. ماهو نوع الحفز هنا؟ اشرح اجابتك.

ii. بالعودة إلى المعادلات 1 و2 و3 اشرح كيف حفز أيونات $Fe^{3+}(aq)$ التفاعل بين أيونات البرسلفات وأيونات اليوديد.

6. درست سرعة تفاعل البوتانون مع اليود حيث كان تركيز البوتانون زائداً. قيس تركيز اليود كل 10 دقائق لمدة ساعة. كالتالي:

الزمن / دقيقة	0	10	20	30	40	50	60
$[I_2] / \text{mol dm}^{-3}$	0.060	0.051	0.041	0.032	0.022	0.012	0.003

أ. ارسم هذه المعطيات في بياني مناسب

ب. بين من البياني أن المعطيات متوافقة مع تفاعل من المرتبة صفر بالنسبة لليود.

ج. معادلة التفاعل الموازنة هي:



أمكن لهذا التفاعل أن يحدث بخطوة واحدة؟ اشرح اجابتك.

د. معادلة سرعة هذا التفاعل هي:

$$\text{السرعة} = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3]$$

7. اشرح الفرق في المعنى بين معادلة التفاعل ومعادلة السرعة.

يمكن التخلص من أكاسيد النتروجين من غازات العادم في محركات المركبات باستخدام محول حفزي. وبحوي الكثير من هذه النبائط معادن مثل البلاتين والبالاديوم والروديوم التي تقوم بدور الحفاز غير المتجانس.

أ. ما المعنى بالحفاز غير المتجانس؟

ii. اشرح بشكل عام كيف يعمل الحفاز غير المتجانس.

ب. يمكن لأكسيد النتروجين (IV) واحادي أكسيد الكربون المنطلقين من عوادم المركبات ان يتفاعلا في المحول الحفزي:

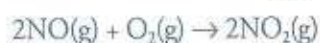


معادلة سرعة هذا التفاعل هي

$$\text{السرعة} = k[\text{NO}_2]^2$$

اقترح آلية من خطوتين لهذا التفاعل تتوافق مع معادلة السرعة هذه.

ج. يتكون أكسيد النتروجين (IV) عندما يتفاعل أكسيد النتروجين (II) (المع الأكسجين):



ويضم الجدول التالي معطيات سلسلة من التجارب أجريت لتحري حركية هذا التفاعل

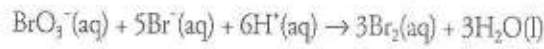
التجربة	$[\text{NO}] / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{O}_2] / \text{mol dm}^{-3}$	السرعة الابتدائية / $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$
1	0.00100	0.00300	21.3
2	0.00100	0.00400	28.4
3	0.00300	0.00400	256

i. استنتج مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من المتفاعلين. علل اجابتك.

ii. استنتج معادلة سرعة هذا التفاعل.

iii. ماهي وحدات ثابت السرعة لهذا التفاعل؟

8. تتفاعل أيونات البرومات (V) مع أيونات البروميد في وسط حمضي مشكلة البروم.



أ. افترح طريقتين لمتابعة تقدم هذا التفاعل. اشرح إجابتك في الحالين.

ب. بمقارنة قيم السرعة الابتدائية التي تعطيها تراكيز ابتدائية مختلفة للمتفاعلات لحصل المعطيات التالية b

التجربة	$[\text{BrO}_3^-]$ $/\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{Br}^-]$ $/\text{mol dm}^{-3}$	$[\text{H}^+]$ $/\text{mol dm}^{-3}$	السرعة النسبية لتشكيل البرومات
1	0.040	0.20	0.24	1
2	0.040	0.20	0.48	4
3	0.080	0.20	0.48	8
4	0.040	0.10	0.48	2

أ. استنتج مرتبة التفاعل بالنسبة لكل من المتفاعلات. علل إجابتك

ii. استنتج معادلة سرعة التفاعل.

iii. اذكر وحدات ثابت السرعة k لهذا التفاعل.

19 العناصر الانتقالية

الحصيلة التعليمية

يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- شرح ما المقصد بـ **العنصر الانتقالي**، بدلالة عناصر الكتلة-d التي تشكل واحدة أو أكثر من الأيونات المستقرة ذات مدارات d غير الممتلئة.
- تعيين التشكيل الإلكتروني لمعادن الصف الأول الانتقالية و أيوناتها.
- إظهار أن أنصاف الأقطار الذرية وأنصاف الأقطار الأيونية وطاقات التأين الأول للعناصر الانتقالية هي ثابتة نسبياً.
- مقارنة كيفية بين درجة الانصهار والكثافة ونصف القطر الذري ونصف القطر الأيوني و طاقة التأين الأول والناقلية للعنصر الانتقالي، مع تلك للكسيوم كعنصر نموذجي لعناصر الكتلة s.
- وصف ميل العناصر الانتقالية لامتلاك حالات أكسدة متعددة.
- توقع حالات الأكسدة الأرجح للعنصر الانتقالي من تشكيله الإلكتروني المفضل.
- وصف استعمال Fe^{3+}/Fe^{2+} و MnO_4^-/Mn^{2+} و $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ أمثلة جمل أكسدة-إرجاع وشرحها.
- توقع احتمال تفاعلات الأكسدة والإرجاع باستعمال قيم E^0 .
- تفسير تفاعلات المعادن الانتقالية مع الربيائط لتشكيل المعقدات بما في ذلك معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والهيدروكسيد والأمونيا.
- تفسير كيفية لإمكانية حدوث تبادل الربيائط، بما في ذلك معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والهيدروكسيد والأمونيا.
- وصف شكل وتناظر المدارات d، وأنشطار المدارات المترتبة d إلى مستويين طاقيين في المعقدات الثمانية الوجوه باستعمال أمثلة معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والأمونيا.
- تفسير منشأ لون معقدات العناصر الانتقالية نتيجة امتصاص طاقة الضوء وانتقال إلكترون بين مداري d غير متردبين.
- وصف، كيفية لتأثيرات ربيائط مختلفة في الامتصاص وبالتالي اللون باستعمال أمثلة من معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والهيدروكسيد والأمونيا.

- وصف شكل وتناظر المدارات d، وأنشطار المدارات المترتبة d إلى مستويين طاقيين في المعقدات الثمانية الوجوه باستعمال أمثلة معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والأمونيا.
- تفسير منشأ لون معقدات العناصر الانتقالية نتيجة امتصاص طاقة الضوء وانتقال إلكترون بين مداري d غير متردبين.
- وصف، كيفية لتأثيرات ربيائط مختلفة في الامتصاص وبالتالي اللون باستعمال أمثلة من معقدات أيونات النحاس (II) مع الماء والهيدروكسيد والأمونيا.

التشكيلات الإلكترونية

الذرات

يظهر الجدول 1.19 التشكيلات الإلكترونية لذرات الدور الأول للمعادن الانتقالية. تكون الطبقة الفرعية 4s في ذرات العناصر الانتقالية ممتلئة بشكل طبيعي وتشغل بقية الإلكترونات المدارات في الطبقة الفرعية 3d، باستثناء ذرتي الكروم والنحاس، فلذرة الكروم إلكترون واحد فقط في الطبقة الفرعية 4s، وترتب الإلكترونات الخمسة الباقية في الطبقة الفرعية 3d بحيث ينشغل كل مدار بالإلكترون واحد. ولذرة النحاس

عنصر	تشكيل الإلكترون
التيتانيوم (Ti)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
الفاناديوم (V)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
الكروم (Cr)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
المنغنيز (Mn)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
الحديد (Fe)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$
الكوبالت (Co)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
النichel (Ni)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
النحاس (Cu)	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

الجدول 1.19: التشكيلات الإلكترونية لعناصر الدور الأول الانتقالية.

1.19 ما هو العنصر

الانتقالي؟

توجد العناصر الانتقالية في الكتلة d من الجدول الدوري بين الفصيلتين II و III، ولكن ليس كل عناصر الكتلة d مصنفة كعناصر انتقالية.

العنصر الانتقالي هو عنصر من الكتلة d يشكل واحداً أو أكثر من الأيونات المستقرة بطبقات فرعية d غير ممتلئة.

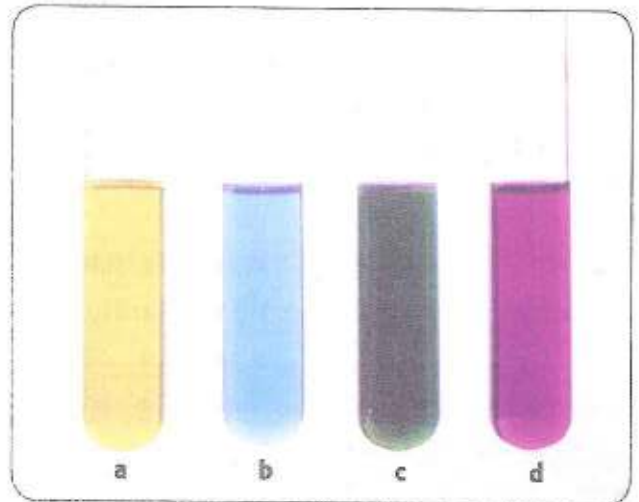
لا يعرف Sc و Zn على أنهما عنصران انتقاليان، يشكل السكندنيوم أيوناً واحداً فقط Sc^{3+} الذي لا يحتوي أية إلكترونات في طبقته الفرعية 3d - التشكيل الإلكتروني لـ Sc^{3+} هو: $(Ar)3d^0 4s^0$. يشكل الزنك أيوناً واحداً فقط Zn^{2+} له طبقة فرعية 3d ممتلئة - التشكيل الإلكتروني لـ Zn^{2+} هو: $(Ar)3d^{10} 4s^0$. سننظر في هذا الفصل في العناصر الانتقالية الموجودة في الدور الأول من الكتلة d، وهي المعادن من التيتانيوم Ti وصولاً إلى النحاس Cu حسب التعريف أعلاه.

إلكترون واحد أيضاً في الطبقة الفرعية 4s، وتترتب الإلكترونات العشرة الباقية في الطبقة الفرعية 3d بحيث يملأ كل مدار بالإلكترونين.

الأيونات

جميع العناصر الانتقالية معادن، وتشترك كل المعادن بميل ذراتها لفقد الإلكترونات وتشكيل أيونات موجبة الشحنة. ومع ذلك يمكن لكل عنصر انتقالي أن يشكل أكثر من أيون واحد. مثلاً إن الأيونات الشائعة للنحاس هي Cu^{2+} و Cu^{+} . نقول بأن للعنصر الانتقالي حالات أكسدة متعددة، وغالباً ما يكون للأيونات الناتجة ألوان مختلفة (الشكل 23.1).

يظهر الجدول 2.23 حالات الأكسدة الأكثر شيوعاً لعناصر الدور الأول الانتقالية. يعني وجود عدة حالات أكسدة أنه يجب أن يكون للمركبات الحاوية على عناصر انتقالية أسماء تتضمن عدد أكسدتها. مثلاً: أكسيد المنغنيز (IV)، وكلوريد الكوبالت (II).

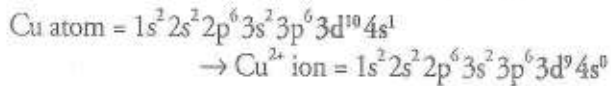
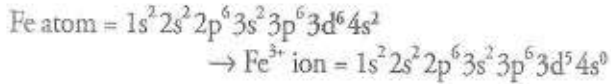
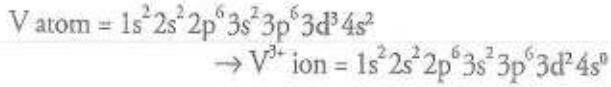


الشكل 1.23: الفاناديوم وحالات أكسدته. a محلول يحتوي على أيونات VO_2^{+} ، b محلول يحتوي على أيونات VO^{2+} ، c محلول يحتوي على أيونات V^{2+} ، d محلول يحتوي على أيونات V^{3+} .

العنصر	حالات التأكسد الأكثر شيوعاً
التيتانيوم (Ti)	+3, +4
الفاناديوم (V)	+2, +3, +4, +5
الكروم (Cr)	+3, +6
المنغنيز (Mn)	+2, +4, +6, +7
الحديد (Fe)	+2, +3
الكوبالت (Co)	+2, +3
النيكل (Ni)	+2
النحاس (Cu)	+1, +2

الجدول 2.23: حالات التأكسد الشائعة للعناصر الانتقالية.

عندما تُشكل العناصر الانتقالية أيونات، فإن ذراتها تفقد الإلكترونات أولاً من الطبقة الفرعية 4s، وتُتبع بالإلكترونات في الطبقة 3d. لاحظ الطبقات الفرعية d الممتلئة جزئياً (راجع تعريف العنصر الانتقالي في الصفحة السابقة) في الأمثلة الآتية للأيونات:



عادة تتشكل حالة التأكسد الأكثر شيوعاً، وهي $2+$ ، عندما تفقد الذرات إلكترونات الطبقة 4s. يتضمن عدد التأكسد الأعظمي للعناصر الانتقالية عند بداية الدور كل إلكترونات الطبقتين 4s و 3d في الذرات. فمثلاً: تتضمن حالة التأكسد الأعظمية للفاناديوم وهي $5+$ ، إلكترونات 4s وإلكتروناته الثلاثة في الطبقة 3d. تسبب عند نهاية الدور (من الحديد وما بعده) حالة التأكسد $2+$ ، لأن إلكترونات الطبقة 3d تصبح صعبة الاقتلاع بشكل متزايد لازدياد الشحنة النووية عبر الدور.

تصادف حالات التأكسد الأعظمية للعناصر الانتقالية في الأيونات المعقدة أو في المركبات المتشكلة مع الأكسجين أو الفلور، ومثلاً ذلك: أيون الكرومات (VI) CrO_4^{2-} وأيون المنغنات (VII) MnO_4^- .

اختبر معلوماتك

1 اكتب التشكيلات الإلكترونية للذرات أو الأيونات التالية:

- | | |
|--------|--------------|
| i Ti | iv Fe^{3+} |
| ii Cr | v Ni^{2+} |
| iii Co | vi Cu^{+} |

b فسر لماذا لا يُستقى كل من السكندريوم (الذي يشكل فقط الأيون Sc^{3+}) والزنك (الذي يشكل فقط الأيون Zn^{2+}) عنصرين انتقاليين.

c لماذا تكون حال التأكسد الأعظمية للمنغنيز هي $7+$ ؟

d بالعودة إلى حالات التأكسد المتعددة للفاناديوم والمبينة في الشكل 1.23، اذكر حال تأكسد الفاناديوم في كل من الصور a-c.

التي تتمسك بمزيد من القوة بالإلكترونات التي تملأ المستوى الطاقوي الرئيسي نفسه. ويبقى تأثير الحجب نفسه بشكل تقريبي. للأسباب نفسها. يمكن توقع تناقص نصف القطر الذري. ونصف القطر الأيوني عبر الدور. ومع ذلك، لا تبدي العناصر الانتقالية إلا تغيرات صغيرة جداً.

مقارنة بين العناصر الانتقالية و عنصر من الكتلة s

معدن الكتلة s الذي يقع مباشرة قبل الصف الأول من عناصر الكتلة d في الجدول الدوري هو الكالسيوم (Ca) في الفصيلة II. عندما نقارن صفات الكالسيوم مع العناصر الانتقالية

- a يقع الزركونيوم Zr في الدور الثاني من العناصر الانتقالية تحت التيتانيوم في الجدول الدوري. تشكيله الإلكتروني هو $[Kr]4d^2 5s^2$ حيث يمثل [Kr] التشكيل الإلكتروني للكريتون. وهو غاز نبيل عدده الذري 36.
- i توقع حال التأكسد الأعظمية المستقرة للزركونيوم. وفسر إجابتك.
- ii اذكر صيغة أكسيد الزركونيوم. بافتراض أن للزركونيوم حال التأكسد المعطاة في القسم e. الجزء.

2.19 الخواص الفيزيائية للعناصر الانتقالية

- للعناصر الانتقالية بشكل عام الخواص الفيزيائية المميزة لمعظم المعادن.
- لها درجات انصهار مرتفعة.
 - لها كثافات عالية.
 - قاسية وصلبة وبالتالي هي مفيدة في مواد البناء (الشكل 2.19).
 - موصلات جيدة للكهرباء والحرارة.
- لا تختلف طاقة التأين الأول، ونصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني للعناصر الانتقالية بشكل كبير عبر الصف الأول. وقد أعطيت هذه البيانات في الجدول 3.19.
- من المعلومات السابقة التي رأيناها في الخواص الدورية للعناصر في الفصل العاشر، يمكن أن نتوقع أن تتغير خلال الدور طاقة التأين الأول، ونصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني للأيونات المشحونة إيجابياً، وبشكل عام ستزداد طاقة التأين الأول بازدياد الشحنة النووية

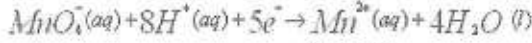
العنصر	طاقة التأين الأول / eV	نصف القطر الذري / Å	نصف القطر الأيوني / Å
التيتانيوم (Ti)	661	0.132	Ti^{2+} 0.090
الفاناديوم (V)	648	0.122	V^{3+} 0.074 V^{2+} 0.090
الكروم (Cr)	653	0.117	Cr^{3+} 0.069 Cr^{2+} 0.085
المنغنيز (Mn)	716	0.117	Mn^{2+} 0.080
الحديد (Fe)	762	0.116	Fe^{2+} 0.076
الكوبالت (Co)	757	0.116	Co^{2+} 0.078
النكل (Ni)	736	0.115	Ni^{2+} 0.078
النحاس (Cu)	745	0.117	Cu^{2+} 0.069

الجدول 3.19: يوجد تغيرات نسبية صغيرة في طاقة التأين الأول، ونصف القطر الذري، ونصف القطر الأيوني للعناصر الانتقالية في الصف الأول.



الشكل 2.19: يعد العنصران الإنتقاليان الحديد والنحاس مهمين جداً في الصناعات الإنشائية.

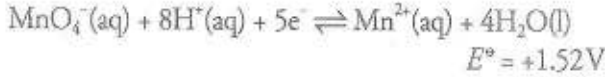
من أمثلة أنصاف التفاعل المعادلة التالية التي سننظر فيها:



أرجوح

أرجوح

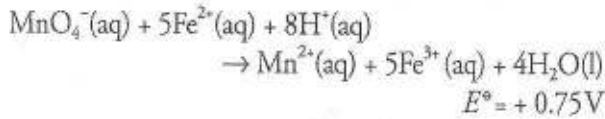
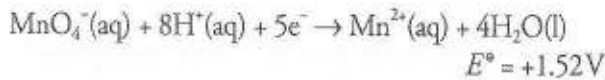
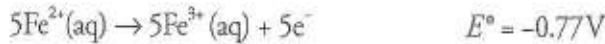
يكتب كلا نصف التفاعلين أدناه، كما هما واردان في جداول تعطي كمونات المساري المعيارية:



هل تؤكسد أيونات Fe^{3+} أيونات Mn^{2+} إلى أيونات MnO_4^- ، أم أن أيونات MnO_4^- في المحلول الحمضي هي التي تؤكسد أيونات Fe^{2+} إلى أيونات Fe^{3+} ؟

يعطي مقدار القيم الموجبة للكمون قياساً لميل التفاعلات النصف لأن تسير بالاتجاه من الشمال لليمين. تُظهر لنا قيمتنا نصف التفاعلين هنا أن احتمال أن تتقبل أيونات $MnO_4^-(aq)$ إلكترونات وتسير في الاتجاه المباشر، متغيرة إلى $Mn^{2+}(aq)$ أكبر من أن تتقبل $Fe^{3+}(aq)$ إلكترونات وتتحول إلى $Fe^{2+}(aq)$. إن $MnO_4^-(aq)$ إذن هو عميل مؤكسد أقوى من $Fe^{3+}(aq)$. ولذلك فإن أيونات $MnO_4^-(aq)$ قادرة على أكسدة $Fe^{2+}(aq)$ لتشكيل $Fe^{3+}(aq)$. وبالتالي فإن التفاعل النصف العلوي في المثال السابق يجري في الاتجاه العكسي (بتأكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+}).

يمكننا الآن أن ندمج نصفي الخلية للحصول على التفاعل الكلي. لاحظ أن إشارة كمون الخلية النصف $Fe(III)/Fe(II)$ قد تغيرت لدى عكس اتجاهها. كذلك يجب أن نضرب المعادلة Fe^{2+}/Fe^{3+} بالعدد 5 بحيث أن الإلكترونات في جهتي المعادلة الناجمة تنفاني. (لا يؤثر هذا في قيمة E°).



تشير القيمة الموجبة العالية نسبياً لـ E° (+0.75V) إلى أن التفاعل يسير على الأرجح في الاتجاه المباشر كما هو مكتوب. ويستعمل هذا التفاعل لحساب مقدار الأيون (أيونات Fe^{2+}) في عينة، مثلاً حبة دواء حديد، بإجراء عملية معايرة. * يوضع حجم معلوم (25 سم³ مثلاً) من محلول $Fe^{2+}(aq)$ ذي تركيز مجهول في دورق زجاج. * يوضع محلول منغنيات البوتاسيوم (VII) معلوم التركيز في السحاحة.

في الصف الأول نجد بعض الاختلافات على الرغم من حقيقة أنها جميعاً معادن.

أوجه المقارنة المهمة هي:

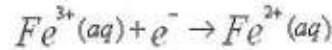
- * درجة انصهار الكالسيوم (839 سلزيوس) أقل من نقطة الانصهار لعنصر انتقالي (مثلاً التيتانيوم الذي ينصهر عند الدرجة 1660 سلزيوس).
- * كثافة الكالسيوم (1.55 غ/سم³) أقل من كثافة العنصر الانتقالي (مثلاً النيكل الذي كثافته 8.90 غ/سم³).
- * نصف القطر الذري للكالسيوم (0.197 نانومتر) أكبر من نصف القطر للعنصر الانتقالي (مثلاً الحديد الذي نصف قطره الذري 0.116 نانومتر).
- * نصف القطر الأيوني لأيون الكالسيوم Ca^{2+} (0.099 نانومتر) أكبر من نصف القطر الأيوني لأيون العنصر الانتقالي (مثلاً Mn^{2+} الذي نصف قطره الأيوني 0.080 نانومتر).
- * طاقة التأين الأول للكالسيوم 590 كيلو جول/مول أقل من طاقة التأين الأول للعنصر الانتقالي (مثلاً للكروم 653 والكوبالت 757 كيلو جول/مول).
- * النافذية الإلكترونية للكالسيوم أعلى من النافذية الإلكترونية للعنصر الانتقالي (باستثناء النحاس).

اختبر معلوماتك

- 2
- a فسر لماذا تكون طاقة التأين الأول للكالسيوم أقل من تلك للكوبالت.
- b فسر لماذا تكون كثافة الكالسيوم أقل من كثافة النيكل.

3.19 تفاعلات الأكسدة والإرجاع

رأينا كيف أن العناصر الانتقالية يمكن أن توجد في عدة حالات أكسدة. عندما يعالج مركب لعنصر انتقالي بكاشف مناسب يمكن أن تتغير حال الأكسدة للعنصر الانتقالي. إن أي تفاعل يتضمن تغير حال الأكسدة هو تفاعل أكسدة-إرجاع يتضمن انتقال الإلكترونات. تذكر أن التفاعل يرجع عندما تنقص حال أكسدته (تصبح أقل قيمة)، وتنقص حال أكسدته عندما يربح الإلكترونات. وهو إذ يرجع يقوم بدور العميل المؤكسد. مثلاً في التفاعل النصف:



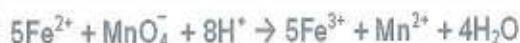
عميل مؤكسد

عميل مؤكسد

أرجع Fe^{3+} إلى Fe^{2+} باكتساب إلكترون واحد. وكما يظهر في المعادلة يكون Fe^{3+} عميلاً مؤكسداً. ولا بد حدوث التفاعل من تفاعل نصف آخر تخسر فيه مادة متفاعلة إلكترونات أو أكثر أي أن تقوم بدور عميل مرجع. يمكن استعمال قيم كمونات المساري للعبارة. E° ، للتنبؤ بإمكانية حدوث مثل هذه التفاعلات من عدمه.

b. احسب عدد مولات Fe^{2+} في المحلول.

معادلة التفاعل في المعاييرة هي:



عدد مولات $Fe^{2+} = 5 \times 0.000940 = 0.00470$ مول

c. احسب كتلة الحديد في المحلول (A_r للحديد هو 55.8).

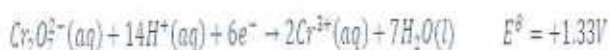
مولات Fe = مولات $Fe^{2+} = 0.00470$ مول

كتلة الحديد = $n \times A_r = 0.00470 \times 55.8 = 0.262$ غ

d. احسب الكتلة المئوية للحديد في كمية 0.420 غ من فلز الحديد.

$$\text{النسبة المئوية لكتلة الحديد} = \%100 \times \frac{0.262}{0.420} = 62.4\%$$

يمكنك أن تحصل على نتائج أكثر دقة لكتلة Fe^{2+} في المحلول باستعمال أيونات ثنائي كرومات (VI). $Cr_2O_7^{2-}(aq)$ لتؤكسد أيونات Fe^{2+} أثناء المعاييرة. وذلك نظراً لأن المركبات مثل ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) يمكن أن تخضر بدرجة نقاوة أعلى من منغنيات البوتاسيوم (VII). نحتاج في المعاييرة مع $Fe^{2+}(aq)$ وثنائي كرومات (VI) إلى مؤشر (مشعر) يتأكسد عند نقطة النهاية التي يتأكسد عندها كامل $Fe^{2+}(aq)$. معادلة التفاعل النصف وقيمة E^0 عند استعمال ثنائي كرومات عميلاً مؤكسداً هي:



اختبر معلوماتك

3.

a. اكتب المعادلتين النصفيتين للتفاعلات في أكسدة $Fe^{2+}(aq)$

بأيونات ثنائي الكرومات (VI).

b. اجمع المعادلتين النصفيتين. واكتب معادلة أكسدة $Fe^{2+}(aq)$

بأيونات ثنائي الكرومات (VI).

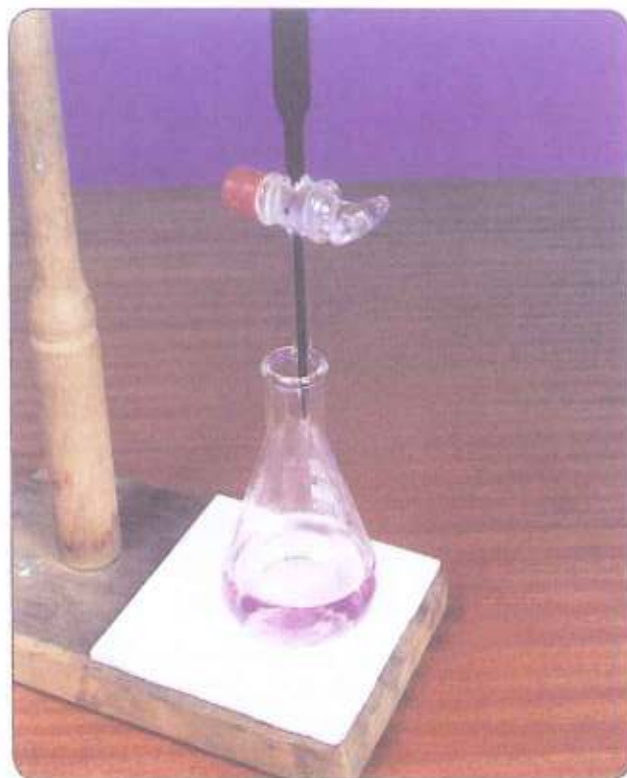
* يضاف بالتدريج محلول منغنيات البوتاسيوم (VII) إلى محلول

$Fe^{2+}(aq)$ في الدورق الزجاجي.

* يزول اللون الأرجواني لأيونات المنغنيات (VII) بالتفاعل مع $Fe^{2+}(aq)$

. نصل نقطة النهاية عندما تتفاعل كل أيونات $Fe^{2+}(aq)$ عندها

يظهر أول لون أرجواني دائم في الدورق الزجاجي.



الشكل 3.19: تستعمل أيونات المنغنيات (VII) لتعيين النسبة المئوية

لأيونات Fe^{2+} الموجودة في حبة دواء حديد

مثال محلول

1. تؤب 0.420 غ من معدن الحديد في حمض. بحيث تحول كل الحديد

الموجود في العينة إلى أيونات $Fe^{2+}(aq)$.

عوير المحلول الناتج باستعمال محلول $KMnO_4(aq)$ بتركيز

$0.0400 \text{ mol dm}^{-3}$. كان حجم العيار 23.50 cm^3

a. احسب عدد مولات MnO_4^- في العيار titer. استعمال المعادلة:

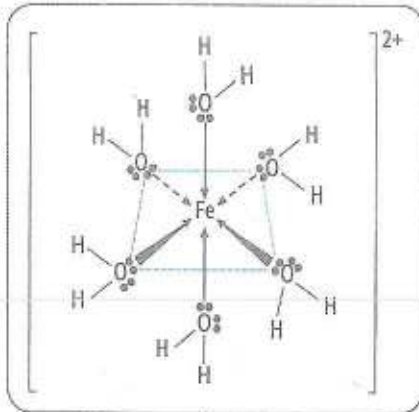
$$n = V \times c$$

حيث n هو عدد المولات و V هو حجم المحلول بوحدة dm^{-3} و c هو

التركيز

$$n = \frac{23.50}{1000} \times 0.0400 = 0.000940 \text{ مول}$$

الشكل 4.19: أيون
[Fe(H₂O)₆]²⁺
المعقد للتشكل
بين أيون Fe²⁺
وست جزيئات ماء.
يدعى هذا المعقد
أيون الحديد المائي
السداسي.



c. عين قيمة E^θ للخلية المتشكلة عند وصل الخليتين النصفيتين المذكورتين في (a) معاً. وحدوث التفاعل في الجزء (b). اشرح ما تتنبأ به هذه القيمة حول احتمال أكسدة $Fe^{2+}(aq)$ بأيونات ثنائي كرومات (VI).

d. كم عدد مولات $Fe^{2+}(aq)$ التي يمكن لمول واحد من أيونات ثنائي الكرومات (VI) أكسدتها؟

e. في عملية معايرة. تأكسدت 25.0 سم³ من محلول يحوي $Fe^{2+}(aq)$ بشكل كامل باستعمال 15.30 سم³ من محلول

0100 mol dm⁻³ من ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI)

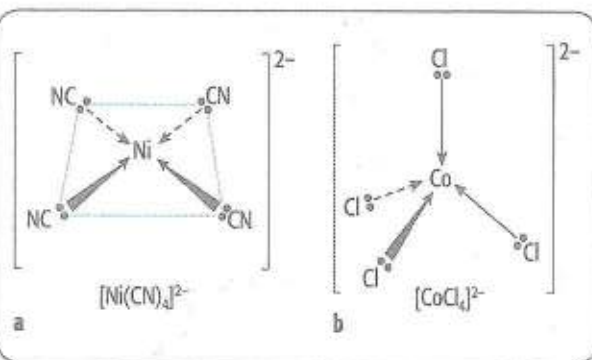
(i) كم عدد مولات ثنائي كرومات البوتاسيوم (VI) الموجودة

في 15.30 سم³ من المحلول ذي التركيز 0.00100 mol dm⁻³ ؟

(ii) كم عدد مولات Fe^{2+} الموجودة في 25.0 سم³ من

المحلول؟

(iii) ما هو تركيز $Fe^{2+}(aq)$ في الدورق في بداية المعايرة؟



الشكل 5.19: الأيون المعقد المتشكل بين أيون معدن انتقالي وربيطه كبيرة لا تسمح باحتواء أكثر من أربع روابط فقط حول الأيون المركزي. ترتب إما على شكل مستوي مربع (كما في a) أو على شكل رباعي وجوه (كما في b) [CoCl₄]²⁻

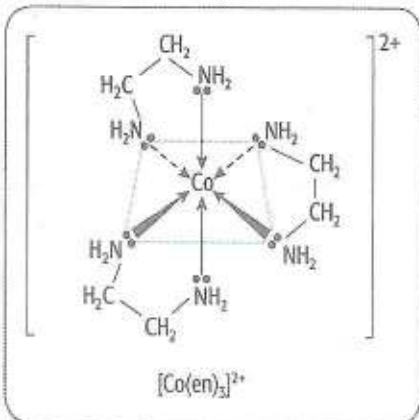
4.19 الرابطة وتشكل

المعقد

تعرفنا في المقطع السابق (تفاعلات الأكسدة والإرجاع) على أكسدة أيونات $Fe^{2+}(aq)$. عندما تكون هذه الأيونات في المحلول. يكون أيون Fe^{2+} محاطاً بست جزيئات ماء. يرتبط كل جزيئة ماء منها بأيون Fe^{2+} مركزي بتشكيل رابطة تساندية من ذرة الأكسجين في الماء إلى المدارات الشاغرة على أيون Fe^{2+} (الشكل 4.19). تسمى جزيئات الماء **رابط** ويسمى الأيون الناتج **أيوناً معقداً**. تكتب صيغته بالشكل $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. إن شكل هذا المعقد بست روابط هو ثماني وجوه. يبين الشكل 5.19 شكل المعقدات مع أربع روابط.

يمكن للربائط أن تمنح زوجاً إلكترونياً إلى أيون معدن انتقالي مركزي. يعرف **عدد التساندية** بأنه عدد الروابط التساندية بالأيون المعدني المركزي. يمكن لبعض الربائط أن تشكل اثنتين من الروابط التساندية من كل أيون أو جزيء إلى أيون المعدن الانتقالي. وتدعى هذه الربائط **ربائط ثنائية السن** كما هو مبين في الشكل 6.19. تشكل معظم الربائط، مثل الماء والأمونيا، رابطة تساندية واحدة فقط. وتدعى **رابط أحادية السن**.

الشكل 6.19:
المعقد $[Co(en)_3]^{2+}$
مثال أيون معقد
يحتوي ربيطة
ثنائية السن
 $NH_2CH_2CH_2NH_2$
تختصر بـ "en".



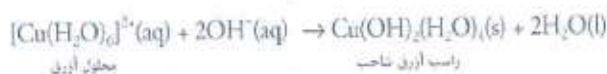
يبين الجدول 4.19 بعض الربائط الشائعة. لاحظ في الجدول 4.19 أن الشحنة على المعقد هي ببساطة مجموع الشحنات على الأيون المعدني المركزي وعلى كل ربيطة في المعقد. بعض المعقدات لا تحمل أي شحنة، مثلاً $Cu(OH)_2(H_2O)_4$.

اسم المرتبطة	الصيغة	مثال عن معقد	العدد التساهمي	شكل المعقد
الماء	H_2O	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	6	ثماني وجود (انظر الشكل 4.23)
الأمونيا	NH_3	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	6	ثماني وجود
أيون الكلوريد	Cl^-	$[CuCl_4]^{2-}$	4	رباعي وجود (انظر الشكل 5.23 b)
أيون السيانيد	CN^-	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	4	مستوي رباعي (انظر الشكل 5.23 a)
أيون الهيدروكسيد	OH^-	$[Cr(OH)_6]^{3-}$	6	ثماني وجود
أيون الثيوسيانات	SCN^-	$[FeSCN]^{2+}$ or $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$	6	ثماني وجود
أيون إيثان ديويت (اختصاراً ox في صيغ المعقدات)	$OOC-COO^-$	$[Mn(ox)_3]^{3-}$	6	ثماني وجود
إيثان - 2.1 ثنائي أمين (اختصاراً en في صيغ المعقدات)	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	$[Co(en)_3]^{3+}$	6	ثماني وجود (انظر الشكل 6.23)

الجدول 4.19: بعض الرابطة الشائعة مع معقداتها

معقدات أيونات النحاس (II) لإظهار تفاعلات استبدال الرابطة. عندما نكتب $Cu^{2+}(aq)$ فإننا نشير فعلياً للأيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$.

يمنح هذه الأيونات محلول كبريتات النحاس لونه الأزرق. لدى إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم، نشاهد تشكل راسب أزرق فاتح. نستبدل ربيطاً هيدروكسيد بربيطتي ماء في التفاعل:



إذا أضفنا الآن محلول الأمونيا المركز، يذوب الراسب الأزرق الشاحب وينتج محلول أزرق غامق:



يمكن أيضاً أن يحصل التفاعل الأول بإضافة محلول الأمونيا المركز إلى محلول كبريتات النحاس المركز قطرة قطرة، أو بإضافة محلول مدد من الأمونيا. يذوب الراسب الأزرق الشاحب بإضافة زيادة من الأمونيا معطياً محلولاً أزرق غامقاً. يظهر الشكل 7.19 بنية المعقد $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}(aq)$.

اختبر معلوماتك

4.

a. ما هو عدد أكسدة المعدن الانتقالي في المعقدات التالية؟

- $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
- $[Ni(CN)_4]^{2-}$
- $[Cr(OH)_6]^{3-}$
- $[Co(en)_3]^{3+}$
- $Cu(OH)_2(H_2O)_4$

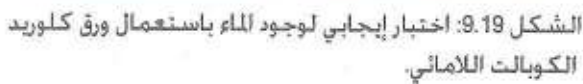
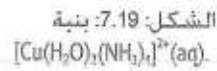
b. يمكن أن يسلك أيون $EDTA^{4-}$ سلوك ربيطة. إذ يمكن أن يشكل أيون واحد $EDTA^{4-}$ ست روابط تساهمية بمعدن انتقالي مركزي لتشكل معقد ثماني وجوه. يسمى هذا معقد سداسي السن. اذكر صيغة هذا للمعقد المتشكل بين $EDTA^{4-}$ و Ni^{2+} .

c. أي من الرابطة في الجدول 4.19 هي ثنائية السن؟

استبدال الرابطة

يمكن أن تستبدل الرابطة في معقد كلياً أو جزئياً. برابطة أخرى. بما يشبه تفاعلات الاستبدال. يحدث ذلك إذا كان المعقد الجديد المتشكل أكثر استقراراً من المركب الأصل. يمكن أن تستعمل

إلى الزهري نتيجة لتشكيل معقد بين أيون الكوبالت وست رباطات ماء (الشكل 19.19). اكتب معادلة تظهر تفاعل استبدال الربطة الذي يحصل عند اختيار إيجابي للماء.

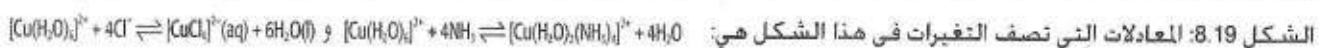

$$\underset{\text{محلول أزرق}}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}(\text{aq})} + 4\text{Cl}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \underset{\text{محلول أصفر}}{[\text{CuCl}_4]^{2-}(\text{aq})} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

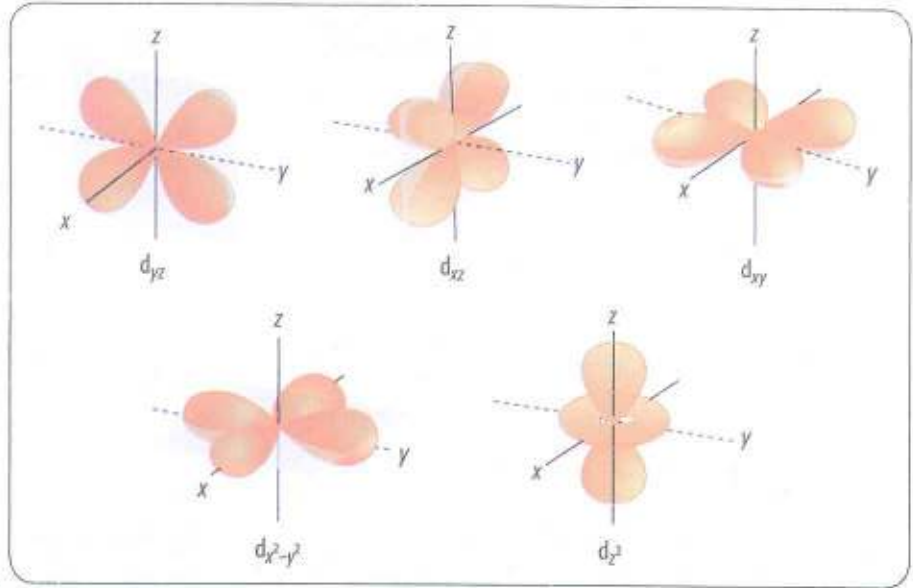
5. a. يكتسب ورق كلوريد الكوبالت اللامائي لونه الأزرق من أيونات

b. يستعمل ورق كلوريد الكوبالت الأزرق لاختبار وجود الماء. ينقلب

لون المعقدات

544





الشكل 10.19: المدارات d المتردية في ذرة معدن انتقالي.

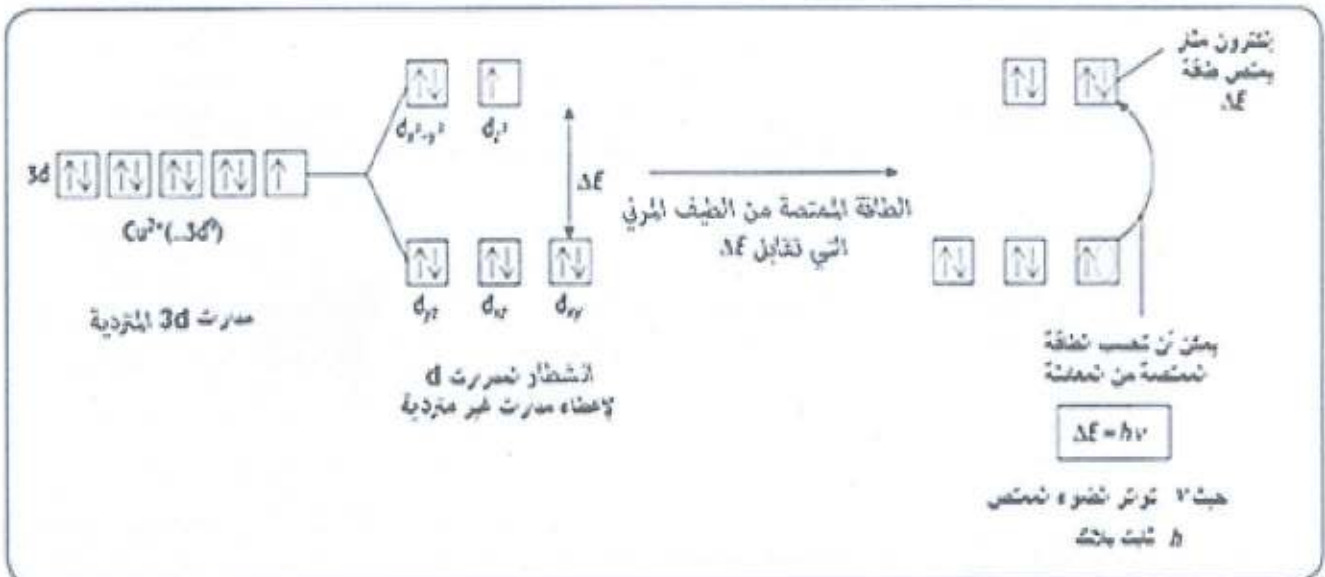
مع الإلكترونات في المدارين $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} المبيينين في الشكل 10.19 بأشد من تلك الإلكترونات في مدارات d الثلاثة الأخرى. يحدث هذا بسبب أن مداري d هذين يصطفان مع الروابط التساندية في المعقد ذي الشكل الثماني الوجوه. وبالتالي يكونان أقرب إلى الإلكترونات الرابطة في الترتيب الثماني الوجوه. مما يزيد من التنافر بين الإلكترونات. وبالتالي تنشطر المدارات. إذ يكون مدارا d هذان عند مستوى طاقة أعلى قليلاً من مدارات d_{yz}, d_{xz}, d_{xy} (الشكل 11.19).

بملاك أيون Cu^{2+} البنية الإلكترونية $[Ar]3d^9$. يظهر الشكل 11.19 كيف تنوزع إلكترونات d التسعة بين المدارات غير المتردية التي تشكلت في معقد مع ربائط. يُرمز للفرق في الطاقة بين المدارات d غير

امتصاص جزء من الطيف من قبل أيونات المعادن الانتقالية. لإجابة هذا السؤال يجب علينا أن ننظر بمزيد من التفاصيل في المدار d في الأيونات.

توصف المدارات d الخمسة في ذرة (أو أيون) معدن انتقالي معزول أنها **متعدية**. بمعنى أنها جميعاً في المستوى الطاقوي نفسه (الشكل 10.19).

يكون أيون المعدن الانتقالي معزولاً بوجود ربائط. بسبب الارتباط التساندي من الربائط في انشطار مدارات d الخمسة في أيون المعدن الانتقالي إلى مجموعتين من المدارات غير المتردية. ذات مستويات طاقة مختلفة قليلاً (الشكل 11.19). في معقد ذي ست ربائط. تنتظم المرتبطات في شكل ثماني وجوه حول أيون المعدن المركزي. تتنافر الأزواج الوحيدة التي منحنتها الربائط إلى أيون المعدن الانتقالي



الشكل 11.19: انشطار المدارات 3d في أيون المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$

اختبر معلوماتك

- 6 a ماذا تعني بـ «مدارات ذرية متردية»؟
 b اشرح سبب تلون معقد ثماني الوجوه في معدن انتقالي.
 c ارسم المدارات 3d غير المتردية في أيون Ni^{2+} على مخطط مشابه للشكل 11.19. يجب إظهار الإلكترونات بالتشكيل الذي يعطي الطاقة الأصغر الممكنة.

- 7 a محلول Sc^{3+} عديم اللون. اقترح سبباً لذلك.
 b محلول Zn^{2+} عديم اللون. اقترح سبباً لذلك.

المتردية بالرمز ΔE ، حيث ΔE هو جزء من الطيف المرئي للضوء. لذلك عندما يسقط ضوء على محلول يحوي معقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ ، يمتص إلكترون هذه الكمية من الطاقة. فيستعمل هذه الطاقة ليقفز إلى مستوى الطاقة الأعلى بين المستويين غير المتردين. وفي معقدات النحاس، يُكسب مرور بقية الطيف المرئي في المحلول لونه الأزرق.

يتأثر المقدار الدقيق لفرق الطاقة ΔE بين المدارات d غير المتردية في أيون معدن انتقالي بعدة عوامل. أحد هذه العوامل هو هوية الرابطة التي تحيط بأيون المعدن الانتقالي. كما شاهدت سابقاً، فإن محلولاً يحتوي المعقد $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ هو ذو لون أزرق فاتح ملكي. بينما يكون محلول المعقد $Cu(NH_3)_2(H_2O)_2^{2+}$ ذا لون أزرق عميق جداً. ينشأ تغير اللون بسبب وجود رابطة الأمونيا التي تسبب انشطار المدارات d بقدر مختلف من الطاقة. هذا يعني أن مقدار ΔE يتغير. وينتج عن ذلك فرق بسيط في كمية الطاقة الممتصة من قبل الإلكترونات التي تقفز للمدارات الأعلى. ولذلك يمتص لون مختلف من الضوء المرئي. ويظهر بالتالي المحلول بلون مختلف.

الخلاصة:

- ☐ تشكل كل العناصر الانتقالية أيوناً واحداً على الأقل ذا مدار d مشغول جزئياً. وهي معادن ذات خواص فيزيائية وكيميائية متمثلة.
- ☐ عندما يتأكسد معدن انتقالي، يخسر إلكترونات من الطبقة الفرعية 4s أولاً ومن ثم من الطبقة الفرعية 3d، ليشكل أيوناً بشحنة موجبة.
- ☐ توجد العناصر الانتقالية في عدة حالات أكسدة.
- ☐ الكثير من التفاعلات التي تتضمن عناصر انتقالية هي تفاعلات أكسدة-إرجاع. تستعمل بعض تفاعلات أكسدة-إرجاع في المعايير الحجمية لتعيين التراكيز الجذولية.
- ☐ الرابطة هي جزيئة أو أيون يمتلك زوجاً إلكترونياً وحيداً أو أكثر، يمكن منحه إلى أيون معدن انتقالي. تشكل العناصر الانتقالية معقدات بإحداها مع الرابطة، التي ترتبط بأيونات المعادن الانتقالية برابطة تساندية أو أكثر.
- ☐ يمكن استبدال رابطة بأخرى في معقد. ينتج عن هذا تغير في اللون.
- ☐ مركبات المعادن الانتقالية هي غالباً ملونة بسبب انشطار المدار d، الذي يحدث بسبب الرابطة. تسبب رابطة مختلفة في انشطار المدار d بمقادير مختلفة، مما ينتج عنه معقدات ذات ألوان مختلفة.

أسئلة نهاية الفصل

1. عرف المصطلحات التالية:

- أ. معدن انتقالي
- ب. ربيطة
- ج. أيون معقد

2. استعمل رموز الطبقات الفرعية ($1s^2 2s^2 2p^6$ إلخ) لإعطاء التشكيلات الإلكترونية لما يلي:

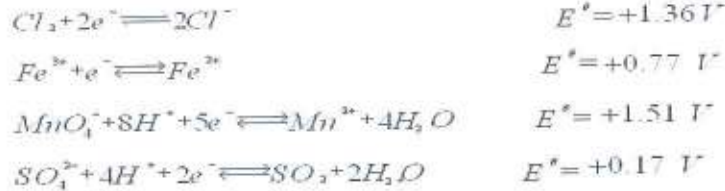
- أ. ذرة حديد
- ب. أيون Co^{2+}
- ج. أيون Ti^{3+}

3. أ. أعط بنية مركبين من مركبات الحديد. بحيث يمتلك الحديد حالات أكسدة مختلفة فيهما. بين حالات الأكسدة للحديد في كل حال.
ب. اشرح سبب تلون معقدات الحديد.

4. اكتب المعادلات الأيونية الموزنة. وشرح ما تلاحظ في التفاعلات الناتجة عندما:

- أ. يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى محلول يحوي $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq)$.
- ب. تضاف كمية زائدة من محلول الأمونيا المركز إلى محلول يحوي $[Cu(H_2O)_6]^{2+}(aq)$.

5. تتعلق تفاعلات نصف الخلية أدناه بالأسئلة التالية:



من أجل تقييس محلول $KMnO_4$ ، قامت طالبة بوزن 5.56 غ من $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ، وحلته في حمض الكبريت. وأكملت الحجم إلى 250 سم³ بالماء المقطر. ومن ثم أخذت مقادير 25 سم³ متساوية من هذا المحلول، وأضافت 10 سم³ من حمض الكبريت 2.00 mol dm^{-3} إلى كل منها. ثم عايرت هذه المحاليل باستعمال محلول منغنات البوتاسيوم (VII)، كان العيار كل مرة 21.2 cm^3 .

- أ. باستعمال كمونات المساري. اشرح سبب استعمالها حمض الكبريت. وليس حمض كلور الماء في معايرتها.
- ب. ما هو تركيز محلول كبريتات الحديد (II)؟
- ج. أ. اكتب المعادلة الأيونية الإجمالية للتفاعل بين محلول المنغنات (VII) وكبريتات الحديد (II).
أ. كيف تعرف الطالبة أنها وصلت إلى نقطة نهاية التفاعل؟
- د. ما هو تركيز محلول المنغنات (VII)؟
- ه. إذا مررت الطالبة غاز ثنائي أكسيد الكبريت في 25 سم³ من محلول المنغنات (VII). ما هو حجم الغاز اللازم لكي يزيل لون المنغنات (VII) بشكل كامل؟ (يشغل مول واحد من الغاز حجماً مقداره 24.0 dm^3 في ضغط ودرجة حرارة الغرفة)

الحصيلة التعليمية

- يُفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:
 - تفسير واستخدام التسمية و الصيغ العامة وكتابة صيغ الأصناف الكيميائية التالية:
 - _ الأرينات
 - _ هالوجينات الأرينات
 - _ الفينولات
 - وصف شكل جزيء البنزين
 - شرح شكل جزيء البنزين معتمداً على الروابط و π و كربين - كربين
 - شرح كيمياء الأرينات كما هي مثلة بالتفاعلات الأتية للبنزين و ميتيل البنزين
 - _ تفاعلات الاستبدال بالكور و البروم .
 - _ النترجة.
 - _ أكسدة السلسلة الجانبية تعطي الحمض الكربوكسيل.
 - وصف آلية الاستبدال الالكتروفيلي في الأرينات، باستخدام النترجة الأحادية للبنزين مثلاً على ذلك .

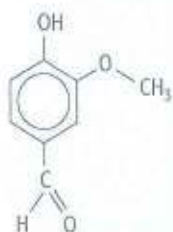
- شرح تأثير لا تموضع الالكترونات في الأرينات في مثل هذه التفاعلات .
- التنبؤ ما إذا كانت الهلجنة تجري في السلسلة الجانبية أو في النواة العطرية في الأرينات وفقاً للشروط المستخدمة في التفاعل .
- تطبيق معرفته بمواضع الاستبدال الالكتروفيلي الذي يجري في الأرينات .
- تفسير الفعاليات المختلفة للألكانات الهالوجينية مثل CFCs , مواد التخدير , طاقفات الحريق و السلع البلاستيكية و كلور البنزين (مع إشارة خاصة إلى حلمهة الروابط G-Hal وقواها النسبية)
- استرجاع كيمياء الفينول مثلة بالتفاعلات الأتية :
 - _ مع الأسس.
 - _ مع الصوديوم .
 - _ نترجة وبرومة الحلقة العطرية .
- شرح الحموضة النسبية للماء والفينول والياتانول .

1.20 مقدمة عن البنزين

الحلقة البنزينية ذات أهمية خاصة لأنها زمرة وظيفية توجد في الكثير من المركبات العضوية. الحلقة البنزينية حلقة سداسية مؤلفة من ست ذرات كربونية مرتبطة ببعضها بطريقة خاصة. توجد الحلقات البنزينية في الكثير من المركبات ذات الأهمية التجارية. يذكر منها الأدوية والأصبغة والسلع البلاستيكية. تدعى المركبات الحاوية على حلقة بنزينية أو أكثر **بالأرينات** وعموماً يطلق على مركبات البنزين المركبات الأريلية أو المركبات العطرية ومثال ذلك كلور البنزين الذي يعد واحداً من الأرينات الهالوجينية. يعد البنزين نفسه الأرين الأبسط وصيغته C_6H_6 . حاول أوائل الكيميائيين العضويين دراسة بنية البنزين و اقترح صيغة له . غير أنه في العام 1862 بدأ للعالم فريدريك أوغست كيكوليه أنه تمكن من حل هذه المسألة . اقترح حلقة سداسية من ست ذرات كربون ترتبط كل منها إلى ذرة هيدروجين . وفي البنية التي اقترحها كيكوليه تحتوي الحلقة على ثلاث روابط ثنائية ($C=C$) (الشكل 20-2) وهذا يعكس اسم البنزين الذي يحوي النهاية (-ene) كما في الألكينات .

ومع تطور التقنيات التحليلية وجد الكيميائيون أن جزيء البنزين مستوي ومتناظر بصورة كاملة. اقترحت صيغة كيكوليه أن جزيء البنزين يحتوي على ثلاث روابط ثنائية ($C=C$) وثلاث روابط أحادية ($C-C$) أطول من الثنائية . وهذا يؤدي إلى تشوه

الشكل 1-20 هذه زهرة الأوركيد . تحتوي قرونها على حبيبات (بذورا) تحتوي مادة الفانيلين التي يدخل في تركيبها الحلقة البنزينية. يمتاز الفانيلين برائحته العطرية. وهو يستخدم كمادة منكهة في بعض الأطعمة مثل الآيس كريم و الشوكولا والمعجنات وهذه صيغتها



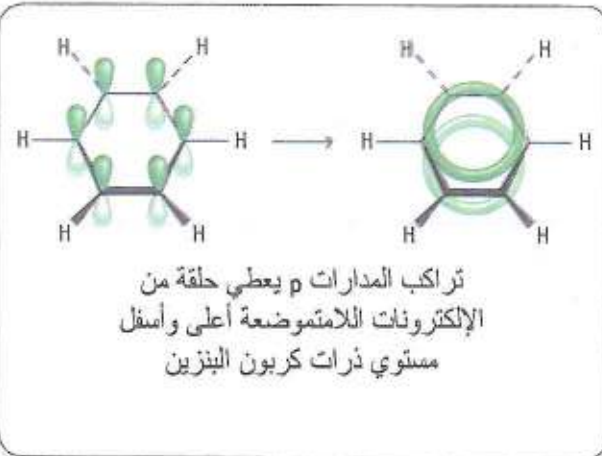
يمكن وصف البنية الحقيقية للبنزين باعتبار أن كل ذرة كربون تشارك بـ :

- زوج من الإلكترونات مع إحدى ذرتي الكربون المجاورتين له
- زوج من الإلكترونات مع ذرة الكربون الأخرى المجاورة.
- زوج من الإلكترونات مع ذرة هيدروجين.

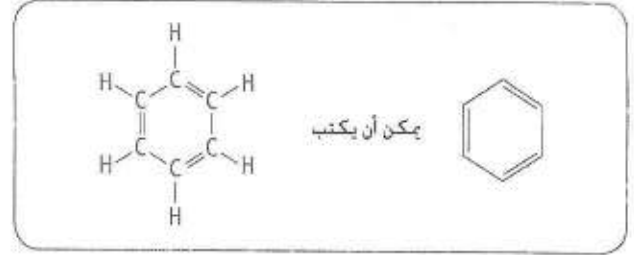
هذه هي الروابط (سيجما): وهي روابط مشتركة مؤلفة من

إلكترونين يربطان نواتي الذرتين المرتبطتين ببعضهما. وتكون كل ذرة كربون ثلاث روابط. ويبقى إلكترون واحد عند كل من ذرات الكربون الست المكونة للحلقة ويكون عمودياً عليها. يساهم كل كربون بإلكترون مشكلاً الرابطة (π) مع إلكترون ذرة الكربون المجاورة. (انظر الفقرة ص 59). إن الروابط المتشكلة ليست متموضعة بين أزواج ذرات الكربون كما هي في حالة الألكانات (انظر الفقرة ص 193). ما يحصل في الحقيقة هو أن الروابط في البنزين تمتد على طول ذرات الكربون الست في الحلقة السداسية. يقال عن الإلكترونات الستة في الروابط أنها غير متموضعة.

ينم الارتباط في البنزين بتراكب المدارات الذرية p. مدار واحد من كل من ذرات الكربون الست. لأجل التراكب الأعظمي يجب أن يكون الجزيء مستوياً. تتراكب فلكات المدارات p مشكلة حلقة من الإلكترونات اللامتوضعة أعلى وأسفل مستوي ذرات الكربون في جزيء البنزين. وهذا يظهر جلياً في الشكل 4.20



الشكل 4.20 الارتباط في البنزين



الشكل 2.20 بنية كيكوليه للبنزين

شكل الحلقة السداسية للبنزين. بينما أثبتت الدراسات الحديثة الترتيب المتناظر تماماً لذرات الكربون الست في الحلقة السداسية للبنزين.



الشكل 3.20 صيغة البنزين وفق التصورات الإلكترونية الحديثة .

يمكننا الآن قياس الأطوال الحقيقية للروابط . كان ذلك مستحيلاً في القرن التاسع عشر عندما كان كيكوليه يقوم بأبحاثه . بين الشكل 1.20 أن طول الرابطة كربون-كربون في البنزين تقع بين قيم أطوال الروابط الأحادية C-C والمزدوجة C=C.

طول الرابطة nm	الرابطة
0.154	C-C
0.134	C=C
0.139	الرابطة كربون-كربون في البنزين

الجدول 1.20 مقارنة أطوال الروابط

تقترح كيمياء البنزين أن بنية كيكوليه ليست صحيحة. إن احتواء البنزين على ثلاث روابط C=C يعني أنه يجب أن يستجيب لتفاعل الإضافة كما في الألكانات (انظر الصفحة 207) ولكن هذا يغير الحقيقة. إذ أن الإيثين (الإيثيلين) يزيل لون ماء البروم عند مزجهما. بينما يحتاج البنزين إلى شروط أقسى.

الحقيقة

يعود اقتراح فريدريك أوغست كيكوليه لصيغة البنزين إلى ما أوحاه إليه حلم حلم به عندما أصابه النعاس أمام نار الموقد. ادعى بأنه لاحظ السلاسل كأنها أفعى تلتف حول نفسها. وفجأة ألتهمت ذيلها. وهذا ما أعطاه عند استيقاظه فكرة الحلقة سداسية الأضلاع التي ترتبط بها ذرات الكربون في حلقة البنزين.

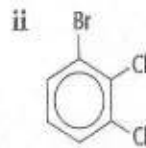
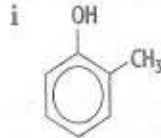
اختبر معلوماتك

2 a أرسم صبغة:

i. 5,3,1 - ثلاثي بروم البنزين.

ii. 3,1 - ثنائي كلور - 5 - نيترو البنزين.

b. سمِّ الصيغ التالية:



2.20 تفاعلات الأرينات

تتضمن معظم تفاعلات البنزين اللاموضع الفعال والمستقر للالكترونات في الحلقة. يحدث هذا باستبدال ذرة أو زمرة من الذرات بذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين المرتبطة بالحلقة البنزينية: تبدأ التفاعلات عادة بهجوم أولي بالكتروفيل ما على حلقة البنزين ذات الكثافة الإلكترونية العالية.

الاستبدال الإلكتروفيلي بالكلور أو البروم

يتفاعل البنزين مع البروم بوجود بروميد الحديد (III) اللامائي حفازاً. يمكن خفض الحفز في وعاء التفاعل بإضافة برادة الحديد إلى مزيج البنزين والبروم. يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:



يبدو للوهلة الأولى أن الإلكتروفيل الذي يهاجم البنزين غير واضح. يتكون الإلكتروفيل عندما يقطَّب بروميد الحديد (III) جزئياً البروم. يشكل جزئياً البروم روابط تساندية مع بروميد الحديد (III). يمنحه زوجاً إلكترونياً وحيداً من إحدى ذرتي جزئياً البروم إلى مدار 3d فارغ في الحديد. وهذا يجذب الالكترونات من ذرة البروم الأخرى في جزئياً البروم Br_2 جاعلاً إياها

اختبر معلوماتك

1 a كم عدد الالكترونات التي تتضمنها جملة الربط π في جزيء

البنزين؟

b. ما نوع المدارات الذرية المذكورة في (a)؟

c. ماذا نعني بالعبارة (الكترونات غير متموضعة) في البنزين؟

d. ما الفرق بين الارتباط π في البنزين والارتباط في الهكس-3-ين؟

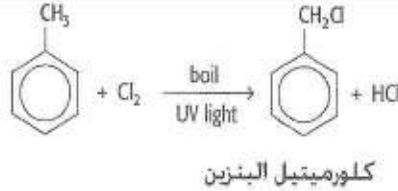
تسمية المركبات الأريلية

رأيت كيف تسمى المركبات الأريلية المرتبطة بسلاسل الألكيلية جانبية (انظر الصفحة 192). تملك بعض المركبات الأريلية زمراً وظيفية مستبدلة مباشرة في حلقة البنزين محل ذرة الهيدروجين أنت تحتاج معرفة أسماء المركبات الواردة في الجدول 2.20

الاسم	صيغ بعض المركبات الأريلية
كلور البنزين	
نيترو البنزين	
الفينول	
2,4,6-ثلاثي برومو الفينول: لاحظ ترقيم ذرات الكربون في حلقة البنزين الذي يصف موضع كل ذرة أو زمرة مرتبطة بالحلقة (انظر الفقرة 207)	
فينيل الأمين	

الجدول 2.20 أسماء بعض المركبات الأريلية. يمكن كتابة زمرة الفينيل بالشكل C_6H_5 ومثال على ذلك يمكن كتابة فينيل الأمين بالشكل $C_6H_5NH_2$

لاحظ أن السلسلة الجانبية الميثيلية ليست فعالة تحت الشروط المستخدمة في التفاعلات المذكورة أعلاه. غير أننا تعلمنا في (الفقرة---- ص 204) أن الكلور يتفاعل مع الألكانات بوجود أشعة UV أو أشعة الشمس القوية. والتفاعل يجري وفق آلية الاستبدال الجذري الحر (الراديكالي). وهكذا إذا مرر غاز الكلور في ميثيل البنزين الغالي بوجود أشعة UV بحصل التفاعل الآتي:



لاحظ أنه لا يحدث تفاعل استبدال في حلقة البنزين تحت هذه الشروط. وعند وجود فائض من الكلور قل ثلاث ذرات هالوجين محل ذرات الهيدروجين الثلاث في زمرة الميثيل.

الحقيقة

للمركب الذي نراه أدناه يستعمل كمطفي للحريق. وهو غير سام وخامل جداً. بعض الناس يعتقدون بأنه يتفكك في البيئة مشكلاً منتجات سامة. العديد من الأرينات الهالوجينية منعت من الاستعمال.



اختبر معلوماتك

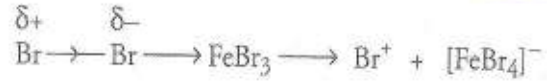
3 a أكتب معادلة تفاعل الكلور مع البنزين بوجود كلوريد الحديد (III) وسيطاً

b ماذا تدعى آلية التفاعل السابق (a)؟

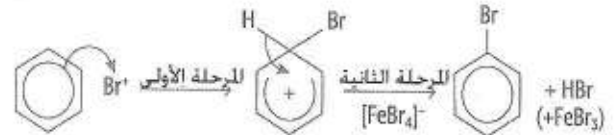
c ارسم آلية التفاعل (a) مع Cl^+ باعتباره كاشفاً مهاجماً واستخدم الأسهم المنحنية لتبين حركة الأزواج الالكترونية.

d ارسم صيغة الأرين للمهجن الناتج من إضافة زيادة

موجبة ومولداً الإلكتروفيل. يمكن الاعتقاد بأن الإلكتروفيل هو كاتيون Br^+ .

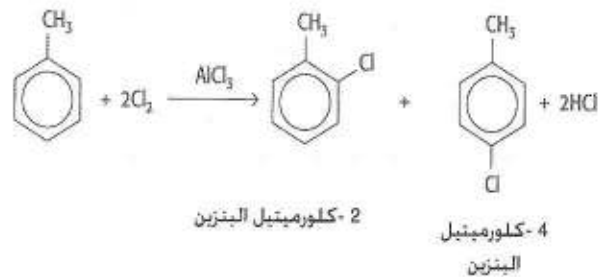


ينجذب كاتيون البروم Br^+ وحلقة البنزين «الغنية بالالكترونات» كل منهما إلى الآخر كما يظهر في الآلية الآتية:



يحدث تفاعل مشابه عندما يفرغ غاز الكلور في البنزين في درجة حرارة الغرفة بوجود حفاز مثل كلوريد الحديد (III) أو كلوريد الألنيوم. تكون منتجات هذا الاستبدال الإلكتروفيلي كلور البنزين وكلوريد الهيدروجين. تعرف الحفازات في هذه التفاعلات مثل FeBr_3 و AlCl_3 و FeCl_3 بأنها «حاملات للهالوجين». عندما نهلجن ميثيل البنزين أو أرينات مؤكسدة أخرى فإن الاستبدال في حلقة البنزين يتم في الموضعين 2 أو 4. هذان الموضعان «منشطان (مفعلان)» بزمرة مانحة للالكترونات مرتبطة مباشرة بحلقة البنزين.

وهناك أمثلة أخرى على أرينات منشطة في هذه المواضع مثل الفينول أو فنيال الأمين (الأنيلين). عند معالجة ميثيل البنزين بغاز الكلور باستخدام كلوريد الألنيوم اللامائي يتشكل منتج:



إذا فرغ فائض من غاز الكلور عبر المزيج المتفاعل أمكن تشكيل 1-ميثيل-2،4-ثنائي - كلور البنزين و 1-ميثيل-2،6-ثنائي كلور البنزين و 1-ميثيل-2،4،6-ثلاثي كلور البنزين (تذكر أن الموضعين 2،6 في الأرينات المستبدلة متكافئان)

إن الرابطة C-هالوجين في الأرينات الهالوجينية أكثر قوة من الرابطة المشتركة. لأن أحد الأزواج الالكترونية على ذرة الهالوجين يتراكب بسهولة مع جملة الارتباط π في حلقة البنزين. هذا يعطي للرابطة كربين -هالوجين جزئياً طابع الرابطة المزدوجة.

تؤدي النترجة اللاحقة لنترو البنزين المتشكل إلى المنتجات 3,1- ثنائي نترو البنزين و 5,3,1- ثلاثي نترو البنزين. وخلافاً لزمرة NO_2 - الجاذبة للإلكترونات والموجهة إلى الموضع 3 في حلقة البنزين فإن زمرة الميتيل في ميتيل البنزين مانحة للإلكترونات وتُفعّل الموضعين 2 و 4 في حلقة البنزين. إن الزمر من نوع زمرة النترو (مثل زمرة -COOH) تُحمل الموضعين 2 و 4 في حلقة البنزين. ولذلك إذا ارتبطت زمرة نترو بالحلقة، فإن الاستبدال اللاحق يحدث في الموضعين 3 و 5.

اختبر معلوماتك

4 a أكتب وأكمل المعادلتين الآتيتين واللتين يمكن استخدامهما في نترجة ميتيل البنزين



iii سمّ المتنجين أحاديي الاستبدال المحتمل تشكّلهما في i و ii

iv يتشكل المتجان 1- ميتيل-4,2- ثنائي نترو البنزين و 6,4,2- ثلاثي نترو البنزين نتيجة النترجة اللاحقة لميتيل البنزين اكتب صيغة كل منتج.

b يخضع البنزين أيضاً إلى الاستبدال الإلكتروليفي عند تسخينه تسخيناً مرتدّاً مع حمض الكبريت المدخن عدة ساعات يدعى هذا التفاعل بالسلفنة. الإلكتروليف في هذا التفاعل هو SO_3 و المنتج هو حمض بنزين سلفونيك. $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$.
أ أي ذرة في جزيء SO_3 تستقبل الزوج الإلكتروني في آلية السلفنة؟

ii أكتب معادلة على النمط الوارد في a ii من أجل سلفنة البنزين لتشكيل حمض بنزين سلفونيك.

أكسدة السلسلة الجانبية في الأرينات

إن وجود السلسلة الجانبية في ألكيل الأرين مثل ميتيل البنزين يمكن أن يفعل تفاعلات سلسلة الألكيل الجانبية. فمثلاً تتأكسد الألكانات بكواشف كيميائية مؤكسدة مثل برمنجنات البوتاسيوم (VII) أما في الأرينات الألكيلية فإن السلسلة الألكيلية الجانبية

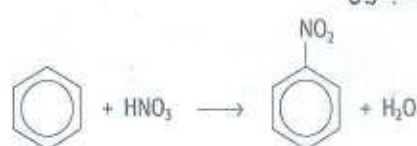
من البروم في درجة حرارة الغرفة بوجود بروميد الحديد (III) e كيف يختلف التفاعل في البند d إذا غلي ميتيل البنزين مع البروم بوجود الضوء فوق البنفسجي؟
f سمّ آلية التفاعل في e

نترجة البنزين

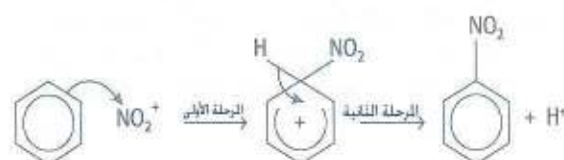
نعد نترجة البنزين مثلاً آخر على آلية الاستبدال الإلكتروليفي. والنترجة إدخال زمرة النترو إلى الجزيء. وفي هذا التفاعل يكون الإلكتروليف هو الأيون NO_2^+ ويطلق عليه اسم إيون النترونيوم (أو كاتيون النترو). ويمكن توليده من مزيج من حمض الآزوت المركز وحمض الكبريت المركز.



يسخن المزيج المنترج مع البنزين تسخيناً مرتدّاً عند درجة الحرارة 55 لإعطاء نترو البنزين:



يجري التفاعل وفق آلية الاستبدال الإلكتروليفي الآتية:



في المرحلة الأولى من الآلية يخضع النوكليوفيل NO_2^+ لهجوم جملة الإلكترونات π ذات الكثافة الإلكترونية العالية في البنزين. تقدم الجملة زوجاً من الإلكترونات إلى ذرة الآزوت في NO_2^+ مشكلة رابطة مشتركة جديدة. عند هذه المرحلة فإن حلقة الإلكترونات اللامتوضعة في البنزين تنقطع ويبقى منها أربعة إلكترونات و شحنة موجبة تمتد على طول ذرات الكربون الخمس الباقية. أما في المرحلة الثانية فإن الحلقة اللامتوضعة الكاملة تعود كما كانت حيث تنكسر الرابطة التشاركية C-H بصورة غير متجانسة. يعود الكترونا الرابطة التشاركية C-H إلى جملة الإلكترونات الرابطة π . يغادر الهيدروجين على شكل إيون H^+ .
يوجد الآن ستة الكترونات تمتد فوق ذرات الكربون الست حيث يعود الاستقرار الكيميائي لحلقة البنزين في تفاعل الاستبدال هذا ثانية.

تعزى درجة انصهار الفينول العالية نسبياً مقارنة مع المركبات الأريلية التي تملك الكتلة الجزيئية نفسها إلى الارتباط الهيدروجيني بين جزيئاته. إن اللاقطبية الكبيرة حلقة البنزين تجعل الفينول ينحل في الماء باعتدال حيث تنفصم الروابط الهيدروجينية بفعل جزيئات الماء. يعد الفينول حمضاً ضعيفاً وهو يفقد أيون H^+ من زمرة الهيدروكسيل :

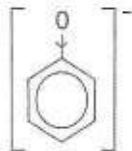


إن موضع التوازن يتزاح قليلاً نحو الجهة اليسرى. ومع ذلك فإن الفينول يمشى أكثر حموضة من الماء والايثانول. يتضمن الجدول 3.20 قيم pK_a للمركبات المذكورة. تذكر أنه كلما كانت قيمة pK_a للحمض أعلى كلما كان الحمض أضعف (أنظر الصفحة 243)

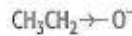
الحمض الضعيف	التفريق في الماء	pK_a at 25
الفينول	$C_6H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_6H_5O^-(aq) + H^+(aq)$	10.0
الماء	$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$	14.0
الايثانول	$C_2H_5OH(aq) \rightleftharpoons C_2H_5O^-(aq) + H^+(aq)$	16.0

الجدول 3.20 مقارنة حموضة الفينول والماء والايثانول

الفينول هو أكثر حموضة من الماء أما الايثانول فهو الأقل حموضة من بين المركبات الثلاثة. ويمكن توضيح ذلك إذا نظرنا إلى الأسس الثلاثة المرافقة المتشكلة في الطرف الأيمن من المعادلات الواردة في الجدول 3.20 فأيون الفينوكسيد $C_6H_5O^-(aq)$ يملك شحنة سالبة تمتد على كامل الأيون حيث يترابط زوج الإلكترونات عند ذرة الأكسجين مع جملة الإلكترونات π اللامتموضعة في حلقة البنزين، مما يجعله أكثر استقراراً وأسهل تشكلاً.



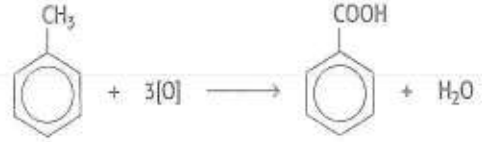
أيون الفينوكسيد يحمل شحنة سالبة ممتدة على كامل الأيون



أيون الأيثوكسيد يحمل شحنة سالبة مركزة على ذرة الأكسجين

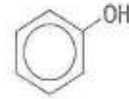
يؤدي اللاموضوع إلى انقاص كثافة الشحنة السالبة على أيون الفينوكسيد مقارنة مع $OH^-(aq)$ أو $C_2H_5O^-(aq)$. ولذلك فإن أيونات $H^+(aq)$ ليست مرتبطة بقوة إلى أيون الفينوكسيد كما هي مرتبطة في

تتأكسد مشكلة الحمض الكربوكسيلي. فمثلاً يعطي ميتيل البنزين عند تسخينه تسخيناً مرتدّاً مع برمنجنات البوتاسيوم (VII) القلوية أو مع أي مؤكسد قوي آخر مثل ثنائي كرومات البوتاسيوم VI في وسط حمضي.



3.20 الفينول

الفينول C_6H_5OH مادة صلبة بلورية تنصهر عند درجة الحرارة 43. يستخدم في صناعة طيف واسع من المنتجات (الشكل 5.20) وصيغته:

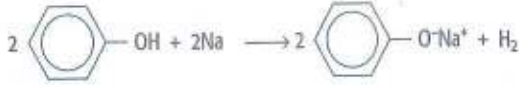


الشكل 5.20 المادة اللاصقة أرادايت و الأقراص المضغوطة والمطهر TCP مواد مصنعة باستخدام الفينول مادة أولية.

الحقيقة

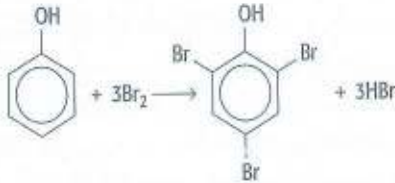
استخدام الفينول في القرن التاسع عشر كأول مطهر في العمليات الجراحية حيث استخدمه جوزيف ليستر. مات الكثير من الناس عندما تلوثت جروحهم والتهيت عقب العمليات الجراحية. ولكن عندما رنّد ليستر حجرات العمليات، وأجنحة الأنعاش بالفينول تناقص معدل الوفيات بشكل دراماتيكي. وفي أيامنا هذه استخدمت مشتقات الفينول بدلاً منه لأنه سام وكاؤ للجلد. توجد الآن مركبات مثل 2,4,6 - ثلاثي كلور الفينول في TCP و الديتول، وهي تقتل البكتيريا دون أن تكون لها الآثار الجانبية الضارة التي يسببها الفينول.

يتفاعل الفينول بعنف مع فلز الصوديوم معطياً غاز الهيدروجين ومكوناً فينوكسيد الصوديوم



الاستبدال في الحلقة البنزينية في الفينول

يتفاعل الفينول بسهولة مقارنة مع البنزين. يؤدي تراكب أحد الزوجين الإلكترونيين على ذرة الأكسجين في الزمرة -OH مع جملة الإلكترونات الرابطة إلى زيادة الكثافة الإلكترونية في الحلقة البنزينية للفينول. وهذا يجعل حلقة البنزين أكثر عرضة لهجوم الإلكترونات ذات النقص الإلكتروني. إن زمرة الهيدروكسيل في الفينول تنشط الحلقة البنزينية في الموضع 2 و 4 و 6. يستجيب الفينول للتفاعلات المميزة للبنزين ولكن تفاعلاته تجري تحت شروط ألطف. فماء البروم مثلاً لا يتفاعل مع البنزين في درجة حرارة الغرفة. أما للحصول على بروم البنزين فيحتاج الأمر إلى استخدام البروم النقي (وليس محلوله) وبروميد الحديد (III) وسيطاً. غير أن ماء البروم يتفاعل فوراً مع الفينول فيزول لون المحلول البرتقالي ويتشكل راسب أبيض من 6.4.2 - ثلاثي بروم البنزين. (الشكل 6.20). وتُحصل تفاعلات مشابهة بين الفينول والكلور والبود.



الشكل 6.20 ماء البروم مضاف إلى محلول البروم المائي

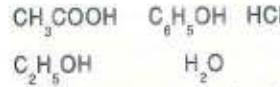
تتجلى فعالية حلقة البنزين أيضاً في نترجة الفينول. أما نترجة البنزين فتحتاج إلى تسخينه مع مزيج من حمضي الآزوت والكبريت تسخيناً مرتداً حتى

إيوني الهيدروكسيد أو الأيتوكسيد. وهذا يجعل أيونات الفينوكسيد أقل ميلاً لإعادة تشكيل الجزيء غير المتفارق.

يمكننا أن نوضح بصورة أخرى الحموضة الأعلى للفينول بأنه يتأين ليشكل أيوناً سالباً أكثر استقراراً. وهذا يعني أن يكون تأين الفينول أكثر احتمالاً. إن موضع التوازن في معادلة تفارق الفينول في الجدول 5.20 يدل على أن التوازن ينزاح نحو الجهة اليمنى (أي أن العديد من الجزيئات تعطي أكثر من المعادلات الأخرى. بعد الأيتانول حمضاً أضعف من الماء بفعل زمرة الألكيل (الأيتيل) المانحة المرتبطة إلى ذرة الأكسجين في أيون الأيتوكسيد. وهذا يزيد في تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين مما يجعلها أكثر قدرة على استقبال الأيون H^+ . وهذا يفسر لماذا ينزاح موضع التوازن نحو اليسار مفضلاً جزيئات الأيتانول غير المتفارقة.

اختبر معلوماتك

a 5 رتب الجزيئات الآتية حسب قوة حموضتها بدءاً من أكثرها حموضة:



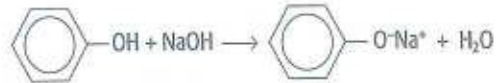
b هل تتوقع أن يكون الميثانول أكثر أساسية من الفينول؟ اشرح إجابتك.

4.20 تفاعلات الفينول

يمكن تقسيم تفاعلات الفينول إلى تفاعلات تتضمن الزمرة الهيدروكسيلية -OH وأخرى تفاعلات إستبدال تجري على حلقة البنزين.

كسر الرابطة O-H في الفينول

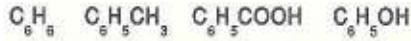
على الرغم من أن الفينول ينحل باعتدال في الماء إلا أنه ينحل جيداً في محلول قلوي. وكما مر معنا أن الفينول حمض ضعيف لذلك فإنه يتفاعل مع القلوي معطياً ملحاً وماءً



ينحل الملح المتكون وهو فينو كسيد الصوديوم في الماء.

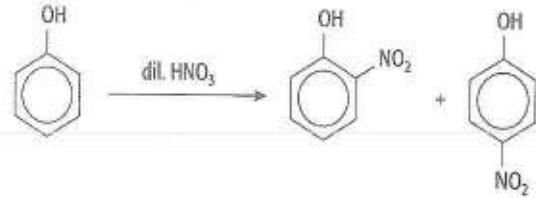
اختبر معلوماتك

a 6 رتب الجزيئات الآتية حسب سهولة نترجتها بدءاً من أكثرها فعالية:

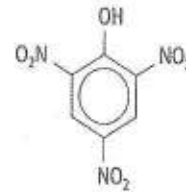


b i أكتب المعادلة المتوازنة التي تبين التفاعل عندما تفرق زيادة من الكلور في الفينول عند درجة حرارة الغرفة.
ii كيف يمكن أن تختلف شروط التفاعل عن تلك التي وردت في (i b) إذا أردت تحضير كلور البنزين من البنزين والكلور؟

يتم التفاعل (صفحة 305) بدرجة حرارة 55 أما حلقة البنزين المنشطة في الفينول فتنتج بسهولة بحمض الآزوت الممدد عند درجة حرارة الغرفة.



أما إذا استعمل حمض الآزوت المركز فإن منتج التفاعل يكون 2,4,6-ثلاثي نيترو الفينول:

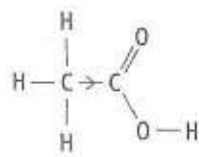


الخلاصة

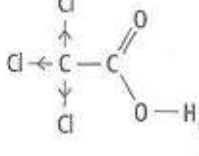
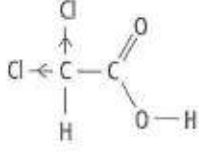
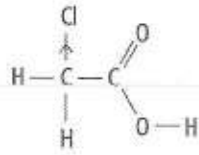
- ☐ جزيء البنزين C_6H_6 متناظر له شكل مضلع سداسي مستوي.
- ☐ تملك الأرينات ثباتاً طاقياً ملحوظاً نتيجة لاموضع الإلكترونات التي تقع فوق مستوى حلقة البنزين وحتها.
- ☐ الآلية الرئيسية لتفاعل الأرين هي الاستبدال الإلكتروفيلي: وهذا يمكن الأرينات من الاحتفاظ بجملة الإلكترونات اللامتموضعة. يمكن لذرات الهيدروجين على الحلقة البنزينية أن تنزاح ليحل محلها عدد من ذرات أو زمر أخرى مثل ذرات الهالوجينات أو زمرة النيترو (NO_2).
- ☐ على الرغم من أن أسماء الأرينات تنتهي باللاحقة إن (ene) فإنها لا تنسك سلوك الألكينات. تخضع الأرينات لتفاعلات الاستبدال الإلكتروفيلي. في حين تخضع الألكينات لتفاعلات الإضافة الإلكتروفيلية.
- ☐ أحياناً يفعل وجود حلقة البنزين تفاعلات السلسلة الجانبية الاعتيادية. فمثلاً يتأكسد ميثيل البنزين بالتسخين المرتد مع برمنجنات (VII) البوتاسيوم مشكلاً حمض البنزويك.
- ☐ عند ارتباط الزمرة OH بالحلقة البنزينية فإن المركب الناتج يدعى الفينول.
- ☐ تعد الفينولات حموضاً ضعيفة ولكنها أكثر حموضة من الماء والأغوال. تعزى حموضة الفينول إلى لاموضع الشحنة السالبة على أيون الفينوكسيد عبر جملة الإلكترونات π على كامل الحلقة البنزينية.
- ☐ يشكل الفينول عند تفاعله مع هيدروكسيد الصوديوم ملح (فينوكسيد الصوديوم) إلى جانب الماء. أما تفاعل فلز الصوديوم مع الفينول فإنه يعطي فينوكسيد الصوديوم وغاز الهيدروجين.
- ☐ تزيد زمرة OH فعالية حلقة البنزين تجاه الإلكتروفيلات. ولذلك يقال عن زمرة OH بأنها تفعل حلقة البنزين. فيزول لون ماء البروم مثلاً عند إضافته إلى الفينول عند درجة حرارة الغرفة معطياً راسباً أبيض من 6,4,2-ثلاثي بروم الفينول.

أسئلة نهاية الفصل:

1. أ. ما الصيغة الخبرية (التجريبية) للبنزين؟
 ب. ما هي الصيغة الجزيئية للبنزين؟
 ج. أ. أرسم الصيغة البنوية لبنية كيكوليه للبنزين. مبيناً جميع الذرات ومستخدماً الروابط المزدوجة والأحادية.
 أ. أرسم الصيغة الهيكلية لبنيتي البنزين اللامتوضعيتين لكيكوليه.
2. يتفاعل البنزين مع البروم
 أ. أكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل.
 ب. سمّ الحفاز المستخدم.
 ج. ما هي الملاحظات المرئية التي يمكن ملاحظتها أثناء التفاعل؟
3. الفينول مركب أروملي.
 أ. ما هي الصيغة الجزيئية للفينول
 أ. ما هي الصيغة الخبرية (التجريبية) للفينول
 ب. يتفاعل الفينول المنصهر مع فلز الصوديوم. أعط ملاحظة واحدة واكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة لهذا التفاعل.
 ج. يتفاعل الفينول مع محلول هيدروكسيد الصوديوم. سمّ نوع التفاعل واكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة لهذا التفاعل.
 د. التفاعلات في البنزين ج و د تعطي المركب العضوي نفسه. سمّه.
 هـ. يتفاعل الفينول مع ماء البروم. سمّ المركب الناتج. أذكر ملاحظتين مرئيتين واكتب المعادلة الكيميائية المتوازنة للتفاعل. بين كيف أن الفينول أكثر فعالية من البنزين.
 و. اشرح لماذا الفينول أكثر فعالية من البنزين. يجب أن تتضمن إجابتك الإشارة إلى النموذج المستخدم في ترتيب الإلكترونات.
4. يمكن نترجة البنزين للحصول على نثرو البنزين.
 أ. سمّ آلية هذا التفاعل
 ب. النوع (الدقيقة) species الذي يهاجم البنزين في التفاعل هو NO_2^+ كيف تتولد NO_2^+ في مزيج التفاعل؟ (سمّ المواد المستخدمة واكتب المعادلات الكيميائية التي توضح تشكل NO_2^+).
 ج. اقترح درجة الحرارة المناسبة لهذا التفاعل.
 د. استخدم الأسهم المنحنية لتبين الآلية التي يتفاعل وفقها البنزين لإعطاء نثرو البنزين



الحمض الأضعف
($K_a = 1.7 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)



الحمض الأقوى
($K_a = 2.3 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$)

هذا البروتوم يتأين بسهولة كبيرة
معطياً أيون CCl_3COO^- الأقل ميلاً
لجذب أيونات H^+

- الزمر الجاذبة للإلكترونات تعمل على لامتوضع الشحنة السالبة على الزمرة COO^- في أيون الكربوكسيلات مما ينقص من احتمال ارتباطها بالأيون H^+ ثانية. إن ذرات الكلور مثال على الزمر الساحبة للإلكترونات. ويتضمن الجدول 1.21 ثوابت التفارق لحمض الإيتانويك وثلاثة من مشتقاته الكلورية.

الحمض	$K_a \text{ mol dm}^{-3}$ عند 25
CH_3COOH حمض الإيتانويك	1.7×10^{-5}
ClCH_2COOH حمض كلوروايتانويك	1.3×10^{-3}
حمض ثنائي كلوروايتانويك Cl_2CHCOOH	5.0×10^{-2}
حمض ثلاثي كلوروايتانويك Cl_3CCOOH	2.3×10^{-1}

الجدول 1.21 كلما كانت K_a أكبر كان الحمض أقوى.

يملك حمض ثلاثي كلوروايتانويك CCl_3COOH ثلاث ذرات كلور قوية الكهروسلبية وكلها ساحبة للإلكترونات من زمرة COOH وتؤدي إلى إضعاف الرابطة O-H أكثر من الحموض الأخرى في الجدول (1.21). إضافة إلى ذلك فإنه عندما تنكسر الرابطة O-H فإن الأنيون الناتج يكون أكثر استقراراً بفعل ذرات الكلور الثلاث الساحبة للإلكترونات مما ينقص من ميل الكربوكسيلات لأيونات H^+ . وهذا يجعل CCl_3COOH الأقوى بين الحموض الواردة في الجدول لاحتوائه على ثلاث ذرات كلور (الشكل 2.21).

الحقيقة

يستخدم حمض ثلاثي كلوروايتانويك طبياً في إزالة قشور الوجه. إنه يستعمل كدواء متوسط القوة لإزالة التجاعيد العميقة والعيوب التي تظهر على الجلد. العلاج الفوري يجعل الوجه يبدو وكأنه تعرض لحروق شمسية. يبقى المرضى عادة في المستشفى مدة أسبوع.

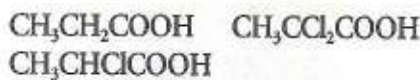
حمض الإيتانويك هو الأضعف في الجدول (1.21) حيث أن زمرة الميثيل مانحة للإلكترونات وهذه الزمرة تعاكس في تأثيرها الزمر الساحبة للإلكترونات.

- إنها تقوي الرابطة O-H في الزمرة الحمضية COOH .
- إنها تزيد الشحنة السالبة عند الزمرة COO^- في أيون الكربوكسيلات CH_3COO^- وهذا يزيد في ميلها لاستقبال الأيون H^+ .

الشكل 2.21 كلما كان عدد الزمر الساحبة للإلكترونات عند ذرة كربون الزمرة COOH أكبر كلما كان الحمض أقوى.

اختبر معلوماتك

1 a رتب الحموض الآتية حسب قوتها بدءاً من الحمض الأقوى.



b وضح لماذا بعد حمض الإيتانويك أقوى من الإيتانول.

c تنبأ أيهما أكثر حموضة حمض الميثانويك أم حمض الإيتانويك. علل إجابتك

2.21 كلوريدات الأسيل

يمكن اصطناع الكثير من المركبات المفيدة من الحموض الكربوكسيلية. غير أن تفاعلات الاصطناع بدءاً من الحموض تجري بصعوبة لأنها غير فعالة. والطريق الأفضل لاستخدامها في الاصطناع هو تحويل الحمض الكربوكسيلي إلى مركب يدعى **كلوريد الأسيل**. وكلوريدات الحموض أكثر فعالية من الحموض الكربوكسيلية نفسها.

- b أي من هذه التفاعلات يجري تحت شروط معينة؟
c لماذا يتفاعل كلوريد الأسيل مع النوكليوفيل بصورة أسرع من تفاعله مع الغول؟

تفاعلات كلوريدات الأسيل

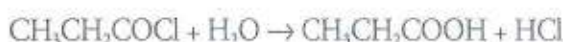
كلوريدات الأسيل سوائيل فعالة. عندما تتفاعل مع النوكليوفيلات تتحطم الرابطة C-Cl وتنطلق أبخرة HCl البيضاء. يمكن أن نكتب بصورة عامة



حيث HZ يمكن أن يكون الماء أو الغول أو الأمونيا أو الأمين. لاحظ أن HZ يحتوي على أكسجين أو ذرة أزوت تحمل زوجاً إلكترونياً وحيداً يمكنها أن تمنحه. ولذلك يمكن أن تقوم بدور النوكليوفيل.

حلمهة كلوريدات الأسيل

الماء نوكليوفيل مناسب للهجوم على جزيء كلوريد الأسيل. يحفز أحد الزوجين الإلكترونيين عند الأكسجين الهجوم على الشحنة الموجبة الجزئية δ^+ عند كربون الكربونيل. يعطي التفاعل الحمض الكربوكسيلي وكلوريد الهيدروجين. وهذا مثال على تفاعل الحلمهة الذي يتحطم فيه المركب بواسطة الماء. يجري التفاعل وفق المعادلة الآتية:

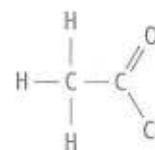


كلوريد البروبانويل

حمض البروبانويك

يمكن إضافة كلوريد الأسيل إلى الماء، باستخدام سحاحة. يتم التفاعل فوراً ويلاحظ انطلاق أبخرة HCl البيضاء من السائل. هذا التفاعل أكثر عنفاً من حلمهة الكلوريدات الألكيلية (R-Cl) (انظر الصفحة 270). تحتاج حلمهة كلور الألكانات إلى قلوي قوي مثل هيدروكسيد الصوديوم المائي مع التسخين المرتد. النوكليوفيل المستخدم لحلمهة هاليد كلور الألكان إيون الهيدروكسيد المشحون سلباً OH^- في حين يكفى حلمهة كلوريد الأسيل جزيء الماء المعتدل عند درجة حرارة الغرفة. ويتم التفاعل بسرعة. ويعزى هذا الاختلاف في الفعالية إلى أن ذرة الكربون المرتبطة إلى ذرة الكلور في كلور الألكان شحنتها δ^+ قوية كما في ذرة الكربون المرتبطة بذرة كلور هاليد الأسيل. تذكر أنه في كلوريد الأسيل يرتبط الكربون المرتبط بذرة كلور أيضاً بذرة أكسجين. إذن توجد ذرتان قويتا كهرسلبية تسحبان الإلكترونات منها.

تشبه بنية كلوريد الأسيل بنية الحمض الكربوكسيلي. ولكن حلت فيه ذرة الكلور محل الزمرة -OH. الصيغة المنشورة لكلوريد الإيتانويل هي



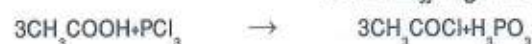
أما الصيغة البنوية فهي CH_3COCl .

تحضير كلوريدات الأسيل:

يمكن تحضير كلوريدات الأسيل من الحموض الكربوكسيلية باستخدام كلوريد الفسفور (V) أو كلوريد الفسفور (III) أو ثنائي كلور أكسيد الكبريت $SOCl_2$ (كلوريد الثيونيل)



لا يتطلب التفاعل شروطاً خاصة.



يحتاج التفاعل إلى تسخين.



لا يتطلب التفاعل شروطاً خاصة.

كلوريدات الأسيل مركبات فعالة. وتعود فعاليتها إلى أن كربون الكربونيل يخضع لسحب الإلكترونات منه بواسطة ذرة الكلور وذرة الأكسجين. وهذا يعطي لذرة كربون الكربونيل شحنة موجبة جزئية كبيرة نسبياً يجعلها عرضة لهجوم النوكليوفيلات بسهولة.



اختبر معلوماتك

2 a أكتب المعادلة لتوازنة لتبين تكوّن:

i كلوريد البروبانويل من حمض الكربوكسيلي الموافق و $SOCl_2$

ii كلوريد الميتانويل من حمض الكربوكسيلي الموافق و PCl_5

iii كلوريد البوتانويل من حمض الكربوكسيلي الموافق و PCl_5

الخلاصة

- ☐ الحموض الكربوكسيلية حموض ضعيفة .
- ☐ تخضر كلوريدات الأسيل RCOCl بمفاعلة الحموض الكربوكسيلية بـ PCl_5 أو PCl_3 أو SOCl_2 .
- ☐ كلوريدات الأسيل سوائل فعالة . تتحلله بسهولة بالماء ، مشكلة حموضاً كربوكسيلية و مطلقاً أبخرة كلوريد الهيدروجين .
- ☐ تتفاعل هاليدات الأسيل مع الأغوال و الفينولات معطية إسترات ومع الأمينات تعطي أميدات مستبدلة . إنها أكثر فعالية من الحموض الكربوكسيلية الموافقة .
- ☐ يستخدم الكيميائيون المحاليل القلوية لليود للكشف عن :
_ الكيتونات المتبلية .
_ الإيتانول و الأغوال الثانوية الحاوية زمرة متبلية .
- يتشكل راسب أبيض من ثلاثي يود الميثان إذا كان الاختبار إيجابياً .

أسئلة نهاية الفصل

1. يمكن استخدام كلوريدات الأسيل و الحموض الكربوكسيلية في تحضير الإسترات .
أ. أذكر الكواشف و الشروط المطلوبة لتحضير إيتانوات الإيثيل مباشرة من الحمض الكربوكسيلي .
ب. أكتب معادلة توضح فيها تكون إيتانوات الإيثيل وفقاً لما ورد في (a) .
ج. أذكر الكواشف و الشروط المطلوبة لتحضير بنزوات الفينيل من كلوريد الأسيل .
د. أكتب معادلة تبين فيها تكون بنزوات الفينيل وفقاً لما ورد في (a) .
2. أ. ارسم الصيغة المنشورة (المفصلة) لكلوريد البوتانويل .
ب. أ. أعط اسماً و اكتب صيغة الكاشف الذي يمكن استخدامه لتحضير كلوريد البوتانويل من حمض البوتانويك .
ب. اكتب المعادلة المتوازنة للتفاعل المذكور في (b) .
ج. حمض البوتانويك حمض أضعف من حمض 2- كلوروبوتانويك . وضح لماذا ؟
د. ارسم الصيغة الهيكلية لحمض 2 - كلوروبوتانويك
هـ. سمّ حمض كلوروبوتانويك المستبدل الذي هو أقوى من حمض 2 - كلور بوتانويك
3. غول يملك الصيغة الجزيئية الآتية $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ يعطي عند تسخينه مع محلول قلوي لليود راسباً أصغر .
أ. سمّ الراسب الأصغر .
ب. ارسم الصيغة المنشورة للغول .
ج. الخطوة الأولى في تفاعل الغول مع المحلول القلوي لليود هي تفاعل أكسدة .
د. سمّ المنتج الأول المتكون في المرحلة الأولى هذه .
هـ. يوجد أربعة أغوال متصاوعة تملك الصيغة $\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$.
أ. سمّ الأغوال المتصاوعة الأربعة .
ب. صنف كل منها من حيث كونه أولياً أو ثانوياً أو ثالثياً
ج. أي من هذه الأغوال المتصاوعة يعطي راسباً أبيض عند تسخينه مع محلول قلوي لليود

22 مركبات الآزوت العضوية

الحصيلة التعليمية

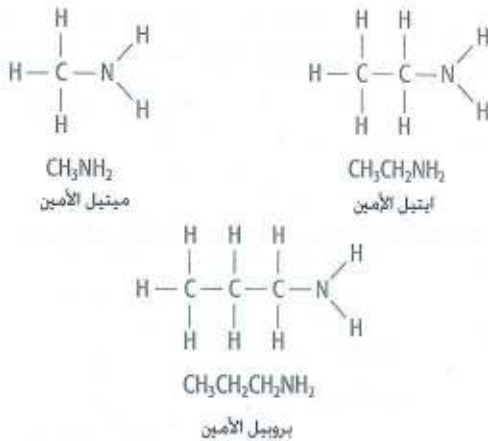
- وصف تكوين الأميدات من التفاعل بين RNH_2 و R^2COCl
- وصف حلمهة الأميد عند معالجته بحلول مائي قلوي أو حمضي .
- وصف الخواص الحمضية الأساسية للحموض الأمينية وتكوين الأيونات مزدوجة الشحنة (زويترأيونات).
- وصف تكوين الروابط الببتيدية بين الحموض الأمينية و بالتالي شرح تكوين البروتينات
- وصف تكوين متعددات الأميد.

- يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن نكون قادرًا على
- وصف تكوين إيتيل الأمين (إرجاع التبرير انظر أيضا الفصل 14 الصفحة 218) وقنيل الأمين (إرجاع سرر البرين).
- شرح أساسية الأمينات
- شرح الأساسيات النسبية للأمونيوم وإيتيل الأمين وهير الأمين استنادا إلى بنائهم
- وصف تفاعل هير الأمين مع ماء البروم
- حمض الأزوي لإعطاء أملاح الديازوميوم والفينور
- وصف إردواج كنوريد برير الديازوميوم والفينور
- استخدام تفاعلات ماثل لتكوين المواد المكونة (الاصيعة)

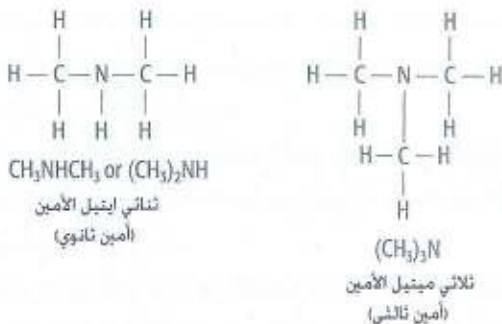
1.22 الأمينات

أساسية الأمينات

- توجد ثلاثة أصناف من الأمينات : الأولية والثانوية والثالثية .
- تملك الأمينات الأولية الزمرة NH_2 مرتبطة إلى زمرة ألكيلية أو أربلية. مثل إيتيل الأمين $C_2H_5NH_2$ (الشكل 2.22) . وقنيل الأمين $C_2H_5NH_2$.
- وتملك الأمينات الثانوية زمرتين ألكيليتين أو أربليتين مرتبطتين بالزمرة $-NH-$, مثل ثنائي إيتيل الأمين $(CH_3CH_2)_2NH$ (الشكل 3.22).
- أما الأمينات الثالثية فتملك ثلاث زمرة ألكيلية أو أربلية مرتبطة إلى ذرة الآزوت نفسها , مثل ثلاثي إيتيل الأمين $(CH_3CH_2)_3N$.



الشكل 2.22 ثلاثة أمينات أولية



الشكل 3.22 أمين ثانوي و أمين ثالثي

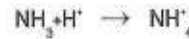


الشكل 1.22 الأمينات و مشتقاتها تستعمل في صناعة الأدوية لعلاج العديد من الأمراض مثل الملاريا ومرض النوم .

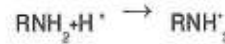
الحقيقة

بعض الأمينات لا تملك الزمرة NH_2 في نهاية السلسلة الألكيلية تشير إلى موضع الزمرة NH_2 في السلسلة الكربونية بترقيم السلسلة من طرف الجزء الأقرب إلى الزمرة الأمينية . في هذه الحالات تشير إلى الزمرة NH_2 كزمرة أمينو و مثال على ذلك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{NH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ يسمى هذا المركب 3- أمينو الهكسان .

يمكن النظر إلى الأمينات على أنها أمونيا (نشادر) مستبدلة . فمثلاً ننظر إلى الأمين الأولي على أنه جزء أمونيا حلت فيه زمرة الكيلية أو أربلية محل ذرة هيدروجين فيه . تسلك الأمونيا و الأمينات سلوك الأساس بسبب وجود زوج الكتروني وحيد على ذرة الأزوت تذكر أن الأساس مستقبل للبروتون (أيون H^+) . يقدم الأزوت وزوجه الالكتروني الوحيد إلى الإيون H^+ مشكلاً رابطة تساندية . فمن أجل الأمونيا



أما من أجل الأمين الأولي:



يتفاعل حمض كلور الماء الممدد مع الأمونيا و مع الأمينات معطياً أملاحاً :



كلوريد الأمونيوم

وأما من أجل الأمين الأولي :



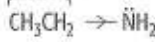
كلوريد ميثيل الأمونيوم

تملك الأمونيا و الأمينات قوى أساسية مختلفة . نتوقف قواها الأساسية على قدرتها على منح زوجها الالكتروني الوحيد عند الأزوت لتكوين رابطة مع أيون H^+ .

لنأخذ بعين الاعتبار الأمونيا وإيثيل الأمين وأريل الأمين كأمثلة . نجد أن إيثيل الأمين هو الأقوى أساسية بين الأمينات و أما فنيل الأمين فهو اضعفها .

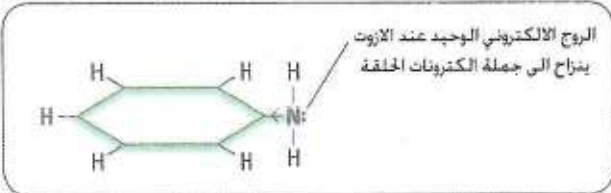
أساسية إيثيل الأمين أقوى من الأمونيا لأن زمرة الإيثيل مانحة للالكترونات الشكل (4.22) . فزمرة الإيثيل تدفع بالزوج الكتروني الوحيد عند ذرة الأزوت التي تقدمه بسهولة إلى الإيون H^+ مما يجعل إيثيل الأمين أكثر أساسية من الأمونيا التي تملك ثلاث ذرات H مرتبطة إلى ذرة الأزوت .

الالكيلية الزمر
مانحة للالكترونات
(أو محررة لالكترونات)



الشكل 4.22 إيثيل الأمين يعد أساساً أقوى من الأمونيا .

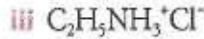
تعد الأمونيا أساساً أقوى من فنيل الأمين لأن المدارات P على ذرة الأزوت في فنيل الأمين تتراكب مع جملة الارتباط π في الحلقة البنزينية . يؤدي هذا إلى لا تموضع زوج الالكترونات الوحيد عند الأزوت في فنيل الأمين مع الحلقة البنزينية . وهذا يجعل الزوج الالكتروني الوحيد عند N أقل متاحة لتكوين رابطة تساندية مع أيون H^+ مما هو في الأمونيا (الشكل 5.22) .



الشكل 5.22 فنيل الأمين أساس ضعيف جداً .

اختبر معلوماتك

1 a سم المركبات الآتية :



b تنبأ ما إذا كان ثنائي إيثيل الأمين أقوى أساسية من إيثيل الأمين علل إجابتك .

خصائص الأمينات خصائص إيثيل الأمين

1 تعلمت في الفصل 14 ، (الصفحة 218) كيف يخضع بروم الإيثان للاستبدال النوكليوفيلي بواسطة الأمونيا لتكوين مزيج من الأمينات . ولكي نحصل على الإيثيل أمين (وتلافياً لتكوين الأمينات الثانوية والثالثية وأملاح الأمونيوم الرابعة . علينا إستعمال زيادة من الأمونيا :



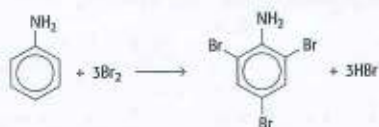
إيثيل الأمين

اختبر معلوماتك

- 2 a i أعط الكواشف و الشروط اللازمة لتحضير بوتيل الأمين من بوتان نتريل
ii سم بروم الألكان الذي يمكن استخدامه في تحضير بوتان نتريل الوارد في a i.
b i أعط اسم أربل الأمين وصيغته البنوية و المتكون عند تفاعل 2-نيترو فينول مع القصدير و حمض كلور الماء .
ii ما هو نوع التفاعل الذي يحصل في (b) i ؟

تفاعلات فنييل الأمين

تفاعل فنييل الأمين مع البروم المائي (ماء البروم)
إن تفاعل البروم المائي مع فنييل الأمين يشبه تفاعله مع الفينول (انظر الصفحة 307) حيث يتكون راسب أبيض. يملك الأزوت في زمرة NH_2 في فنييل الأمين زوجاً إلكترونياً وحيداً يمكنه اللانموضع داخل حلقة البنزين بصورة أن جملة الارتباط π تمتد لتشمل الرابطة C-N. الكثافة الإلكترونية في حلقة البنزين تجعلها تستجيب بسرعة لهجوم الالكتروفيلات. تذكر أن المواضع 2 و 4 و 6 في حلقة البنزين تزداد فعاليتها عندما ترتبط الحلقة بزمرة مانحة للالكترونات مثل NH_2 , $-OH$.



6,4,2- ثلاثي بروم فنييل الأمين

تفاعلات الديأزة و الإزدواج

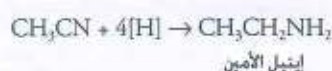
فنييل الأمين مركب هام في اصطناع الأصبغة . و المرحلة الأولى في التفاعل جري بين فنييل الأمين وحمض الأزوتي (حمض الأزوت (III)) HNO_2 فيتكون ملح الديازونيوم. بما أن حمض الأزوتي غير ثابت لذلك يحضر في أنبوب اختبار ثم يضاف إلى فنييل الأمين فور تحضيره . يحضر حمض الأزوتي بإضافة حمض كلور الماء الممدد إلى نترت الصوديوم (نترات III الصوديوم)

HBr المتكون والذي يمكن أن يتفاعل مع إيثيل الأمين بنزاح بزيادة من الأمونيا مكوناً NH_4Br . إن الزيادة من الأمونيا تنقص من احتمال تعرض بروم الإيثان لهجوم الإيثيل أمين لأن الإيثيل أمين هو نوكلوفيل أيضاً .

2 تعلمنا أيضاً في الفصل 14 (الفقرة ...ص 217) طريقة النتريلات بتفاعل هالوجين الألكان مع أيون CN^- . ولأجراء التفاعل يسخن محلول سيانيد البوتاسيوم KCN في الإيثانول مع هالوجين الألكان تسخيناً مرتدداً :



لاحظ أننا بدأنا التفاعل باستخدام بروم الميثان وليس بروم الإيثان حيث تضيف زمرة السيان ذرة كربون إلى زمرة الألكيل (وهذا يعني إطالة السلسلة الكربونية بذرة كربون واحدة) . يمكننا إرجاع (أي إضافة هيدروجين) إيثان نتريل إلى الإيثيل أمين . ويتم التفاعل بإمرار النتريل و غاز الهيدروجين فوق حفاز من النيكل . كما يمكن استعمال الصوديوم و الإيثانول كطريقة بديلة للإرجاع .



تحضير فنييل الأمين

يمكن تحضير فنييل الأمين بارجاع نيترو البنزين . يجري الارجاع بتسخين نيترو البنزين مع القصدير و حمض كلور الماء المركز .

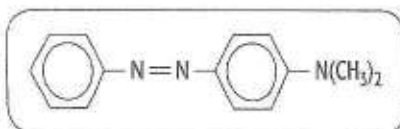


يعزل فنييل الأمين من المزيج التفاعلي بالتقطير بالجرف بالخار (الشكل 6.22) .

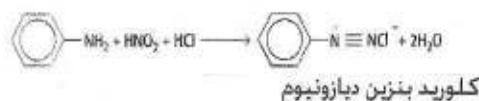


الشكل 5.22 يمرر البخار المتولد في الدورق المستدير الفعر من خلال المزيج التفاعل حيث يتقطر فينييل الأمين و يجمع .

الشكل 8.22 جزئ
من صباغ أزو أصفر



المرحلة الأولى هي الحصول على كلوريد بنزين
ديازونيوم:



كلوريد بنزين ديازونيوم

اختبر معلوماتك

3. أ. أي من المركبين البنزين أم فنييل الأمين يخضع لرد هجومي
الإلكتروفيلي:

علل إجابتك

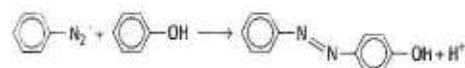
ii أكتب المعادلة العامة لتفاعل الفينيل أمين مع يوديد
الإلكتروفيل المثل بالرمز x

b. لماذا يجب أن يجري تفاعل الفينيل أمين لتحضير إيون
الديازونيوم تحت درجة 10°:

ii أكتب المعادلة المتوازنة التي تبين كيف يتشكل حمض الأزوي
من أجل إجراء التفاعل في (b).

iii بين مرحلتي التفاعل الواجب إجراؤهما للحصول على الصباغ
الأصفر في الشكل 8.22 معاً من الفينيل أمين

يدعى هذا التفاعل **بالديازة**. لاحظ أن الشحنة الموجبة في إيون
الديازونيوم تقع على ذرة الأزوت ذات الأربع روابط. يجب أن يحفظ
الزنج التفاعلي عند درجة حرارة 10 (الدرجة المفضلة هي
0-5). باستخدام حمام جليدي، لأن ملح الديازونيوم غير مستقر
ويتفك بسهولة فوق هذه الدرجة معطياً غاز الأزوت N₂.
أما المرحلة الثانية من هذا التفاعل فهي تفاعل ملح الديازونيوم
مع محلول قلوي للفينول في تفاعل يطلق عليه إسم **الأزدواج**.



يقوم إيون الديازونيوم المشحون إيجابياً بدور الكثروقييل و يتم
الاستبدال في الموضع 4 في حلقة البنزين في الفينول. يتشكل
في نهاية التفاعل صباغ يرتفالي اللون يطلق عليه إسم **صباغ أزو**.
تمتد جملة الإرتباط π بين الحلقتين البنزينيتين عبر الزمرة -N=N-
التي تقوم بدور جسر بين الحلقتين. وهذا يجعل صباغ أزو الناتج
وتسميته 4- هيدروكسي فنييل أزوبنزين مستقر جداً (وهي خاصية
هامة للصباغ الجيد).

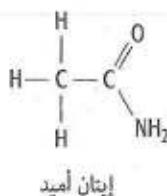
يتكون صباغ أزو بسرعة عند إضافة الفينول إلى المحلول الحاوي إيون
الديازونيوم (الشكل 7.22).

يمكننا بإضافة مركبات أربلية أخرى إلى الفينول الحصول على طيف
واسع من الأصبغة الملونة اللامعة. يظهر (الشكل 8.22) مثلاً
جزئاً لمركب يستعمل كصباغ أصفر.

2.22 الأميدات

تحضير الأميد

تمثل الزمرة الأميدية بالصيغة البنوية CONH₂. تكتب الصيغة
البنوية لإيثان أميد بالشكل CH₃CONH₂ أما الصيغة المنشورة
(المفصلة):



إيثان أميد

يمكن الحصول على إيثان أميد بمعالجة كلوريد الإيثانويل بمحلول
مركز من الأمونيا.



رأينا في الصفحة 387 كيف أن الأمين الأولي تفاعل مع كلوريد
الأسيل وأعطى الأميد المستبدل



الشكل 7.22 صباغ أزو (يدعى
أيضاً صباغ ديازونيوم) يتشكل
من التفاعل بين إيون الديازونيوم و
محلول قلوي من الفينول.



أما مع القلوي فتكون المنتجات ملح الحمض الكربوكسيلي والأمونيا.

اختبر معلوماتك

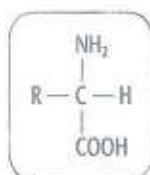
4 أكتب معادلة توضح فيها تكون المركبات الآتية باستخدام كلوريد الحمض (كلوريد الأسيل)
i بروبان أميد
ii -N- إيثيل بروبان أميد

b أكتب معادلة توضح فيها حلمهة:

i البوتان أميد بالتسخين المرتد مع حمض كلور الماء الممدد.
ii -N- إيثيل بوتان أميد بالتسخين المرتد مع محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم.

3.22 الحموض الأمينية

الحموض الأمينية صنف هام من المركبات العضوية تحتوي على زمرة الأمينو (NH_2) والزمرة الكربوكسيلية (COOH). نوع واحد من الحموض الأمينية ترتبط فيه الزمرة NH_2 بذرة الكربون المجاورة للزمرة COOH . الحموض الأمينية 2- أمينو - كربوكسيليك هذه تعد اللبنات البنائية الأساسية في تصنيع البروتينات. البنية العامة لجزء الحمض الأميني 2- أمينو كربوكسيليك تظهر في الشكل 9.22



الشكل 9.22 البنية العامة للحمض الأميني

الصيغة البنائية العامة للحمض الأميني 2- أمينو كربوكسيليك هي $\text{R CH(NH}_2\text{) COOH}$

الزمرة R جزء من الحمض الأميني وهي تختلف باختلاف الحمض الأميني. وأبسط حمض أميني هو الغليسين وفيه R توافق ذرة H.

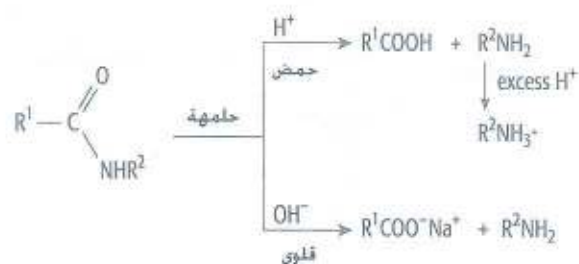
يجري التفاعل عند درجة حرارة الغرفة وتحرر سحب من أبخرة كلوريد الهيدروجين فوراً عند إضافة المواد المتفاعلة إلى بعضها بعضاً. إذا وجد في المزيج التفاعلي زيادة من الأمين فإنها تتفاعل مع HCl مشكلة الملح. ففي التفاعل السابق، مثلاً، يشكل الإيثيل أمين كلوريد إيثيل ديازونيوم $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$

الحقيقة

يستعمل الحرف المائل عند تسمية الأميدات المستبدلة للإشارة إلى الألكيل أو الأريل الذي يرتبط بذرة الآزوت. في الأميد -N- إيثيل بوتان أميد $\text{C}_4\text{H}_7\text{CONHC}_2\text{H}_5$ ، مثلاً، حل زمرة الإيثيل (C_2H_5) محل ذرة H في الزمرة الأميدية. وإذا حلت زمرة إلكيل أو أريل أخرى محل ذرة الهيدروجين الثانية المرتبطة بـ N يستعمل في التسمية حرفان من N. ومثال ذلك المركب $\text{C}_3\text{H}_7\text{CON(C}_2\text{H}_5)_2$ وتصبح تسميته -N,N- ثنائي إيثيل بوتان أميد.

حلمهة الأميدات:

الزمرة -CONH- في الأميدات المستبدلة تربط الجزئين الهيدروكربونيين في جزيئاتها ببعضها. يمكن لهذه الرابطة أن تحطم بالحلمهة بحفز حمضي أو قلوي. وتتم الحلمهة بتسخين الأميد تسخيناً مرتدّاً مع حمض كلور الماء أو محلول هيدروكسيد الصوديوم.



تكون منتجات حلمهة الأميد المستبدل بالحفاز الحمضي الحمض الكربوكسيلي (R^1COOH) والأمين الأولي (R^2NH_2). يتفاعل الأميد المتكون مع الزيادة من الحمض في وعاء التفاعل معطياً ملحاً فمع HCl مثلاً يعطي ملح كلوريد الأمونيوم $\text{R}^2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$. أما مع القلوي (الحلول المائي لهيدروكسيد الصوديوم) فينتج الملح الصوديومي للحمض الكربوكسيلي ($\text{R}^1\text{COO}^-\text{Na}^+$) والأمين الأولي (R^2NH_2).

إذا سخنا الأميد غير المستبدل (RCONH_2) مع الحمض تسخيناً مرتدّاً ينتج الحمض الكربوكسيلي الموافق والأمونيا. تتفاعل الأمونيا في المحلول مع زيادة من الحمض فيتكون ملح الأمونيوم.

اختبر معلوماتك

a ما هي الصيغة البنائية العامة للحمض الأميني 2- أمينو-كربوكسيليك؟

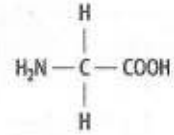
ii لماذا جميع الحموض الأمينية صلبة عند الدرجة 20°C ؟

b i أرسم الصيغة المنشورة للحمض 2- أمينو-كربوكسيليك المسمى السيرين والتي تكون الزمرة R فيه هي $\text{OH}-\text{CH}_2$.

ii أرسم الصيغة المنشورة للإيون ثنائي القطب للسيرين

iii أرسم الصيغة المنشورة للإيون السيرين الموجود في شروط حمضية.

iv أرسم الصيغة المنشورة للإيون السيرين الموجود في شروط قلوية.



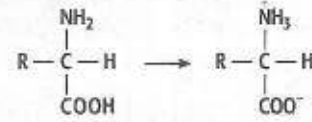
الغليسين (حمض أمينو إيتانويك)

والالانين . حمض 2- أمينو بروبانويك. حمض أميني توافق الزمرة R فيه CH_3 .

وقد تكون الزمرة R زمرة كربوكسيلية (أي أن الحمض الأميني يحوي زمرة كربوكسيلية أخرى) . أو أن تكون R أساسية (أي يحوي الحمض الأميني زمرة NH_2 أخرى) .

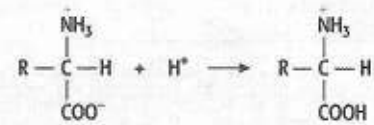
كما يمكن أن تكون R معتدلة (أي تكون ألكيلاً).

تقوم الحموض الأمينية بمعظم تفاعلات الأمينات والحموض الكربوكسيلية. غير أن كل جزيء من الحمض الأميني يمكن أن يتأثر داخلياً لاحتواء الجزيء على زمرة أمينو NH_2 - وزمرة كربوكسيلية COOH - (أي يحدث تفاعل داخل الجزيء بين الزمرتين) . والمعادلة الآتية توضح ذلك:



يدعى هذا الإيون زويترايون zwitterion (من الكلمة الألمانية zwi وتعني two) والمصطلح العربي هو (الإيون ثنائي القطب) وهو يحمل شحنتين موجبة (NH_3^+) وسالبة (COO^-). إن الطبيعة الأيونية للزويترايونات تعطي الحموض الأمينية قوى جاذب ما بين جزيئية قوية. والحموض الأمينية مواد صلبة بلورية تنحل بسهولة في الماء.

تحتوي محاليل الحموض الأمينية على زويترايونات تملك كلا الخاصيتين الحمضية والأساسية (أي أنها أمفوتيرية أو ثنائية السلوك) ومحاليلها تقاوم التغيرات في pH عند إضافة كميات قليلة من الحمض أو القلوي. والمحاليل التي تبدي مثل هذا السلوك تسمى بالمحاليل الموقية (buffer) (انظر الصفحات من 249 إلى 253) إذا أضيف حمض . فإن الجزء COO^- - من الزويترايون سيستقبل H^+ معيداً تكوين الزمرة غير المتفارقة COOH - وهذا يترك أيوناً مشحوناً إيجابياً.

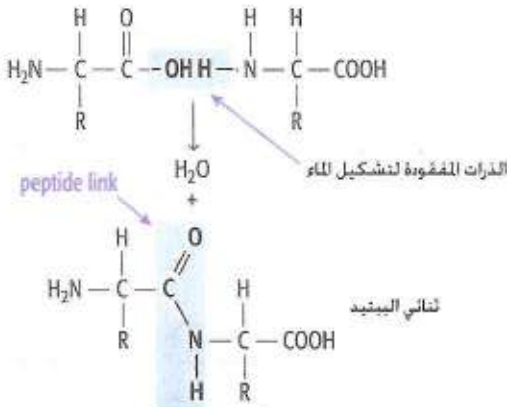


أما إذا أضيف القلوي فإن الجزء NH_3^+ - من الزويترايون سيقدّم بروتونه H^+ إلى أيون الهيدروكسيد معيداً تكوين الزمرة الأمينية NH_2 - . وهذا يترك أيوناً مشحوناً سلباً.



4.22 الببتيدات والبروتينات

يمكن لجزيئات الحمض الأميني أن تتفاعل مع بعضها. حيث تتفاعل الزمرة COOH - من إحد الجزيئات مع الزمرة الأمينية NH_2 - من جزيء آخر. عندما يتفاعل حمضان أمينيان مع بعضهما يدعى الجزيء الناتج بثنائي الببتيد.

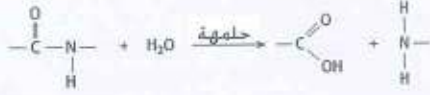


لاحظ الرابطة الأميدية بين حمضين أمينيين. تدعى الرابطة بين جزيئين من الحمض الأميني بالرباط الببتيدي. يسمى هذا التفاعل **بتفاعل التكاثف** لأن جزيئاً صغيراً وهنا جزيء الماء يتفصل عندما ترتبط الجزيئات المتفاعلة مع بعضها.

يمكنك أن تلاحظ أن ثنائي الببتيد لا يزال يحوي زمرة NH_2 - من أحد الطرفين وزمرة COOH - من الطرف الآخر. ولذلك يمكن أن يستمر التفاعل مشكلاً سلاسل أطول من الحموض الأمينية. تدعى الجزيئات الأطول بالبولي ببتيدات. أما إذا ازدادت سلسلة الحموض الأمينية المرتبطة ببعضها زيادة كبيرة جداً (عدة آلاف) تتشكل **البروتينات**. والبروتينات وهي بوليمرات طبيعية. وفي الحيوانات والنباتات تخزن الإنزيمات

حلمهة البروتينات:

كما تعلمت في (الصفحة 321) فإن الرابط الببتيدي يمكن أن يتحطم بالحلمهة. يمكن في المحابر خطيم البولي ببتيدات والبروتينات بتسخينها تسخيناً مرتداً مع الحمض أو القلوي. والمعادلة الآتية توضح حلمهة الرابط الببتيدي:



عند التسخين المرتد للببتيد بوسط حمضي فإن منتجات الحلمهة تكون الحموض الأمينية الأصلية (حموض 2- أمينو - كربوكسيليك). تتفاعل الزمر الأمينية (-NH₂) مع الزيادة من الحمض المعدني في وعاء التفاعل لتعطي أملاحها الأمونيومية. أما تسخينها تسخيناً مرتداً مع زيادة من القلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم المائي فإنها تعطي أملاح الصوديوم للحمض 2- أمينو- كربوكسيليك الأصلية.

الحقيقة

تتشكل البروتينات في الجسم البشري من 20 حمضاً أمينياً مختلفاً. اثنا عشر منها يمكن أن تصنع داخل الجسم البشري بواسطة الإنزيمات. أما الثمانية الباقية فلا تصنع داخل الجسم وتسمى الحموض الأمينية الأساسية ويحصل عليها الإنسان من الأطعمة التي يتناولها.

اختبر معلوماتك

6 الزمر R في الحموض 2- أمينو - كربوكسيليك في الألانين

والفالين هي -CH₃ و -CH₂(CH₃)₂

على الترتيب

a أرسم الصيغة المنشورة (المفصلة) لهذين الحمضين الأمينيين.

b أعط معادلة تبيين فيها تكوّن ثنائي الببتيد من الألانين والفالين.

c ما هي منتجات التفاعل إذا سخنت ثنائي الببتيد الوارد في b

تسخيناً مرتداً مع زيادة من محلول مائي لهيدروكسيد الصوديوم؟

d ماذا نسمي نوع التفاعل الموصوف في c ؟

هذه التفاعلات. تتكون البروتينات بتفاعلات البلمرة بالتكاثف. وستدرس هذه التفاعلات في الفصل التالي 23 (الصفحة 326) عند دراسة البولي أميدات الاصطناعية مثل النايلون. تصادف البروتينات في العضلات (الشكل 10.22) والشعر والجلد والدم والأعصاب والأوتار. كما توجد في الإنزيمات والأضداد المناعية والعديد من الهرمونات.



الشكل 10.22
الأنسجة العضلية
بروتينات ضخمة يتم
بناؤها من الحموض
الأمينية في غذائنا

تمثل متعددة الببتيد (البولي ببتيدات) غالباً بسلسلة مؤلفة من مختصرات الحموض الأمينية الداخلة في تركيبها. وكل من هذه المختصرات يرمز له بالحروف الثلاثة الأولى من اسم كل حمض أميني. فيرمز للغليسين مثلاً.

Gly وللألانين Ala.... الخ (الشكل 11.22)



الشكل 11.22 جزء من متتالية الحموض الأمينية لأحد الهرمونات في الخراف

Ser-Tyr-Ser-Met-His-Phe-Arg-Try-Gly-Lys-Pro-Val-Gly-Lys-etc

الخلاصة

- ☐ الأمينات الأولية تحتوي على الزمرة NH_2 .
- ☐ يحضر إيتيل الأمين بإرجاع الإيثان نتريل إما بغاز الهيدروجين على حفاز من النيكل، أو بمعالجة بروم الإيثان بزيادة من محلول ساخن للأمونيا في الإيثانول.
- ☐ يحضر فنييل الأمين بإرجاع نثرو البنزين باستخدام القصدير وحمض كلور الماء المركز.
- ☐ تسلك الأمينات مثلها مثل الأمونيا سلوك الأسس لأن الزوج الإلكتروني الوحيد عند الأزوت يمكنه أن يستقبل البروتونات (أيونات H^+) بسهولة مشكلاً أملاحاً.
- ☐ إيتيل الأمين أساس أقوى من الأمونيوم بسبب وجود زمرة الإيثيل المانحة للإلكترونات (الحررة للإلكترونات).
- ☐ فنييل الأمين أساس أضعف من الأمونيا لأن زوج الإلكترونات الحر عند أزوت فنييل الأمين لا يتموضع مع الكترونات حلقة البنزين.
- ☐ يتفاعل فنييل الأمين مع حمض الأزوتي (حمض الأزوت (III)) تحت درجة الحرارة 10°C مشكلاً ملح كلوريد بنزين الديازونيوم والماء. يدعى هذا التفاعل بالديازة.
- ☐ تتفاعل أملاح الديازونيوم مع مركبات عطرية أخرى (مثل الفينول) معطية أصبغة أزو. ويعرف هذا التفاعل بتفاعل الإزدواج. أصبغة الديازونيوم مواد مهمة تجارياً.
- ☐ يعود إستقرار أصبغة أزو إلى لا تموضع جملة الإلكترونات π والممتدة على حلقتي بنزينيتين.
- ☐ يوجد 20 حمضاً أمينياً (2-أمينو - كربوكسيليك) تتشكل في الطبيعة ولها الصيغة العامة $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ حيث R يمكن أن يكون H أو CH_3 أو أي زمرة عضوية أخرى.
- ☐ الزمرة الأمينية في حمض أميني تتفاعل مع الزمرة الحمضية في الحمض نفسه مشكلة إيوناً ثنائي القطب (زويتر إيون).
- ☐ تتفاعل الحموض الأمينية مع كل من الحموض والأسس مشكلة أملاحاً.
- ☐ يتفاعل حمضان أمينيان مع بعضهما في تفاعل تكاثف فيرتبطان ببعضهما برابط ببتيدي (أميدي) ويشكلان ثنائي ببتيد وماء. يؤدي تكرار تفاعل التكاثف هذا مراراً إلى تكوين بولي ببتيدات (متعددات الببتيد).
- ☐ تتحلل البروتينات أو متعدد الببتيدات عند تسخينها تسخيناً مرتداً مع حمض قوي مثل $\text{HCl}_{(aq)}$ مشكلة حموض 2-أمينو-كربوكسيليك. أما حلمتها بوجود زيادة من القلوي مثل $\text{NaOH}_{(aq)}$ فتؤدي إلى تشكل حموض 2-أمينو-كربوكسيليك.

أسئلة نهاية الفصل:

1. إيتيل الأمين وفنييل الأمين مركبان عضويان أزوتيان. كلاهما أساسيان.
 - أ. إرسم الصيغة المنشورة لكل منهما بما في ذلك الأزواج الإلكترونية الوحيدة.
 - ب. أكتب معادلة التفاعل بين أحد هذين المركبين مع حمض ما لتشكيل ملح.
 - ج. أي خاصية بنيوية لكل منهما يعزى إليها الخاصية الأساسية؟

2. يمكن تحضير فنييل الأمين باستخدام نثروالبنزين مادة أولية.

- أ. سمّ نوع التفاعل هذا.
- ب. ماهي المواد المتفاعلة التي تقود إلى هذا التغير؟
- ج. أكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل. يمكن استعمال O أو H إذا تطلب الأمر ذلك.

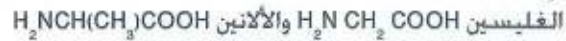
3. يتفاعل فنيل الأمين مع حمض الأزوتي (حمض الأزوت III) لتكوين ملح الديازونيوم.

- أ. ما هي المواد المتفاعلة التي يمكنك استخدامها لتحضير حمض الأزوتي؟
- ب. ما الشروط الضرورية لهذا التفاعل؟
- ج. أعط الصيغة المنشورة للملح الديازونيوم
- د. أكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل

4. يتفاعل ملح الديازونيوم المحضر في السؤال 3 مع الفينول معطياً مادة مفيدة X.

- أ. ما هي الشروط الضرورية لإجراء هذا التفاعل
- ب. أكتب الصيغة المنشورة للمركب X.
- ج. أكتب المعادلة المتوازنة لهذا التفاعل
- د. أعط استعمالاً مفيداً للمركب X

5. فيما يلي صيغتا الحمضين الأمينيين ، الغليسين (Gly) والالانين (Ala):



- أ. أعط الأسماء النظامية لكلا الحمضين الأمينيين.
- ii. أكتب الصيغة الهيكلية لهما.
- ب. يمكن للالانين أن يوجد على شكل مصاوغين فراغيين.
- أ. أرسم صيغتي هذين المصاوغين الفراغيين.
- ii. اشرح لماذا لا يملك الغليسين مصاوغين فراغيين

6. يعد الغليسين و الالانين ثنائيي السلوك (amphoteric)

أ. اشرح معنى ثنائي السلوك.

ب. ما هي الملامح (الخصائص) البنيوية التي تجعل الغليسين والالانين ثنائيي السلوك؟

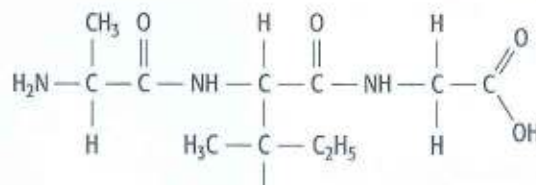
ج. تشكل الحموض الأمينية أيونات ثنائية القطب (زويترأيونات). اشرح مستخدماً الغليسين كمثال. اشرح ماذا تعني عبارة أيون ثنائي القطب.

ii. اشرح خاصيتين فيزيائيتين للحموض الأمينية توضح بهما وجودهما على شكل أيون ثنائي القطب.

د. أرسم إثنين مختلفتين من ثنائي الببتيد يمكن أن يتكونا عندما يتفاعل الالانين

والغليسين مع بعضهما من خلال تفاعل التكاثف

7. تبين الصيغة التالية صيغة ثلاثي ببتيد معين



أ. أكتب الصيغة المنشورة للحموض الأمينية الثلاثة المكونة لثلاثي الببتيد

ii. أي من هذه الحموض الأمينية الثلاثة يملك مركزين لا انطباقين (كيراليين) ؟

ب. يمكن لثلاثي الببتيد هذا أن يتفكك إلى حموض أمينية ثلاثة بتسخينه تسخيناً مرتدداً مع حمض كلور الماء المائي.

أ. أي رابطة تتحطم في هذا التفاعل؟

ii. يمكن وصف هذا التفاعل بأنه حلمهة. وضح لماذا.

اختبر معلوماتك

2 توجد أنواع مختلفة من النايلون تمتاز عن بعضها بعدد ذرات الكربون في كل أحادي حد يدخل في بنيتها وتبدأ أولاً بعدد ذرات الكربور في ثنائي الأمين متبوعاً بعدد ذرات الكربون في الحمض ثنائي الكربوكسيليك.

- أرسم الصيغة الهيكلية لكل أحادي حد يستخدم في اصطناع النايلون 10.6.
 - استخدم الصيغة الهيكلية في a لرسم المعادلة التي تبين البلمرة بالتكاثف لتصنيع النايلون 10.6 من ثنائي الأمين والحمض ثنائي الكربوكسيل.
 - أرسم الصيغة الهيكلية لأحادي حد بديل للحمض ثنائي الكربوكسيل المرسوم في a لتصنيع النايلون 10.6.
- II ماهو المنتج الآخر لتفاعل البلمرة الذي يستعمل فيه أحادي حد آخر ؟

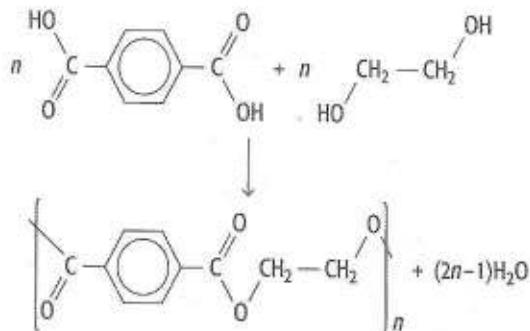
23-3 متعددات الإستر

متعددات الإستر نوع آخر من البولييميرات التكاثفية. وكنت قد تعلمت سابقاً في الفصل 15 (الصفحة 226) أن الاسترات تتكون بتفاعل الحموض الكربوكسيلية مع الأغوال.

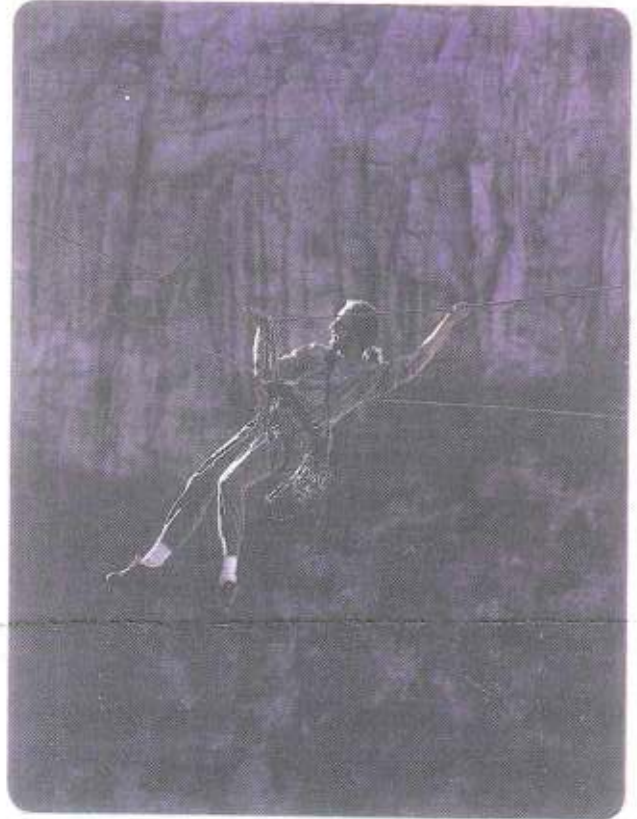
حمض كربوكسيلي + غول \rightarrow إستر + ماء

ولذلك يمكن اصطناع متعدد الإستر بتفاعل الحموض ثنائية الكربوكسيل مع الديولات.

ونذكر على سبيل المثال تفاعل حمض البروبان داويك مع الإيثان 1-2 . ديول . أكثر متعددات الإستر شيوعاً التيريلين . يصنع التيريلين من حمض البنزين 1-4 . ثنائي الكربوكسيليك مع الإيثان 1-2 . ديول . إن الشروط التي يتطلبها التفاعل هي استخدام محفز من أكسيد الأنثيموان (III) عند درجة حرارة 280 تقريباً.



أنواع النايلون منخفضة الكثافة تتصف بالقوة والمرونة مما يجعلها مفيدة في صناعة الخيوط المستعملة في صناعة الألبسة. هذه الخصائص جعلها أيضاً مثالية في صناعة حبال التسلق (الشكل 3-23).



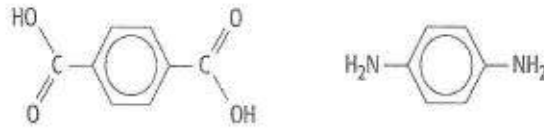
الشكل 3-23 خلال عملية التصنيع تُضغط عجينة النايلون عبر ثقب صغير مشكلةً خيوطاً طويلة (وهذا يسمى بالسحب على البارد). إنها تجعل سلاسل النايلون البوليميرية خطية على طول الخيط. تتشكل الروابط الهيدروجينية بين السلاسل المتجاورة. وهذا يفسر مقاومة الشد العالية والمرونة للخيوط. يعتمد المتسلقون على هذه الخصائص لانقاص احتمالات السقوط.

الحقيقة

اخترع والاس كارودر النايلون عام 1935 والاسم ماركة تجارية من شركة كيموويات دوبيونت. استعمل النايلون لصناعة المظلات في الحرب العالمية الثانية. كانت المظلات تصنع قبل ذلك من الحرير. غير أن اليابان التي كانت إحدى المزودين الرئيسيين للحرير نورطت في الحرب. مما جعل النايلون بديلاً رخيصاً وأكثر متانة من الحرير. كان كارودز مصاباً بالاكنتاب ما دفعه للانتحار بابتلاع السيانيد من قارورة كان يحملها طول الوقت.

أسئلة نهاية الفصل :

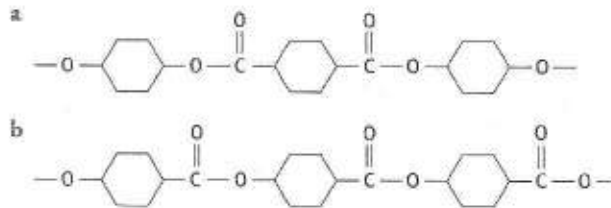
1. أ. اشرح عبارة البوليمر بالكثاف
ب. كيفلار (Kevlar) بوليمر تكاثفي يستعمل في تصنيع السترات المضادة للرصاص، وفيما يلي أحاديي حد يمكن استخدامها في تصنيع كيفلار.

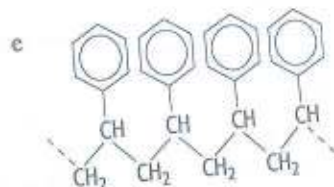
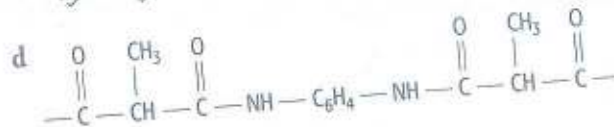
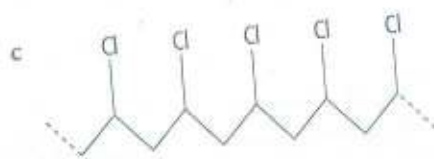


1. أ. اشرح عبارة أحادي الحد
ii. أكتب بنية كيفلار مبنياً الوحدة المتكررة
iii. مانوع البوليمر التكاثفي للكيفلار
ج. اشرح كيف تتماسك سلاسل كيفلار مع بعضها لتعطي مثل هذه المادة المتينة
2. أ. متعددات الإستر بوليمرات تكاثفية. أعط بني أحاديي حد يمكن استخدامها لإعطاء متعدد أستر
ب. أعط بنية متعدد الأستر المحضر من أحاديي الحد المذكورين في a

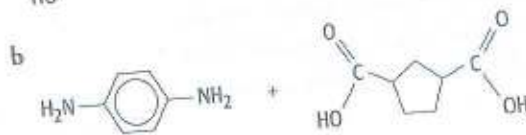
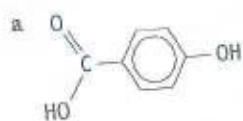
3. أ. الغليسرين حمض أميني له الصيغة H_2NCH_2COOH
i. سمّ الغليسرين تسمية نظامية
ii. أكتب بنية البوليمر الذي يمكن أن يتشكل من الغليسرين مبنياً وحدتين متكررتين على الأقل
iii. سمّ الرابط بين الوحدات المتكررة.
iv. ما نوع قوى التجاذب المتشكلة بين سلاسل متعدد الغليسرين.
ب. حمض 3- هيدروكسي البروبانويك قادر على تشكيل البوليمرات.
i. أكتب بنية حمض 3- هيدروكسي البروبانويك
ii. أعط بنية البوليمر المتكون من هذا الحمض مبنياً وحدتين متكررتين على الأقل
iii. سمّ الرابط الموجود في البوليمر.
iv. ما نوع قوة التجاذب المتشكلة بين سلاسل متعدد (حمض 3- هيدروكسي البروبانويك) ؟

4. يظهر فيما يلي أقسام بعض البوليمرات. من أجل كل بوليمر:
i. عين الوحدة المتكررة
ii. أكتب بنية أحاديي الحد المستخدمة في تشكيل البوليمرات





5. أعط بني البوليمرات المتشكلة من أحاديّات الحد الواردة أدناه مبيّناً وحدتين مكررتين على الأقل. عين من أجل كل بوليمر مايلي:
- الوحدة المتكررة.
 - نوع الرابط الموجود.
 - قوة التجاذب بين سلاسل البوليمر.

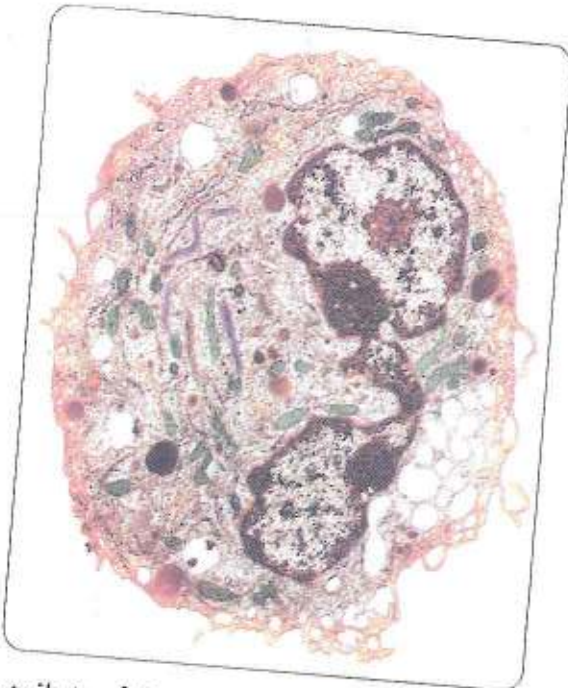


الخصيلة التعليمية

- يفترض بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:
- تذكر أن البروتينات بلمرات متكافئة تتشكل من موحودات حموض أمينية
- التعرف على بنية الحموض الأمينية وتوصيفها
- شرح أهمية تسلسل الحموض الأمينية (البنية الأولية) في تعيين خصائص البروتينات
- التمييز بين البنى الأولية والثانوية والثالثية للبروتينات
- شرح عملية تثبيت البنتين الأولية والثانوية باستعمال الكيمياء التي تعلمتها في مفردات المنهج الدراسي (الرابطة الهيدروجينية، الرابطة الأيونية، قوى فان درفالس).
- توصيف الخصائص المميزة للحفر الإنزيمي بما في ذلك
- التوعية (باستعمال النموذج المبسط للقفل والمفتاح) ومفهوم التثبيط التنافسي
- مصونية البنية وعلاقتها بالندرك والتثبيط اللا تنافسي
- استعمال الكيمياء الأساسية لبيان كيفية تأثير الجزيئات الصغيرة مع البروتينات وكيف يمكن تعديل بنى النظم البيولوجية ووظائفها، مثلاً:
- مثبطات الإنزيم أو تيممات العوامل
- تعطيل التأثيرات البروتينية-البروتينية
- حصر قنوات الأيونات

1-24 مقدمة

- نشارك العديد من الخلايا الحيوانية في بنية أساسية متشابهة. يبين الشكل 2-24 العالم العامة للخلية الحيوانية. لكل جزء من الخلية عمل محدد.
- الغشاء الخلوي:** يتحكم بعبور الأيونات والجزيئات والماء إلى داخل الخلية وخارجها. كذلك فالنواة والمتقدرات (الميتوكوندريا) محاطة بأغشية.
- الهيولى:** حدث ها هنا العديد من التفاعلات المحفزة بالإنزيمات.
- المتقدرات:** وهي مقر العديد من تفاعلات ريدوكس redox (أكسدة وإرجاع) التي تحدث في التنفس. تُصنع هنا الجزيئة الناقلة للطاقة (انظر الصفحة 359).
- النواة:** تحوي المادة الوراثية، DNA.
- الريباسات (الريبوسومات):** وهي بنى موجودة في الهيولى تُعدّ مواضع اصطناع البروتينات.



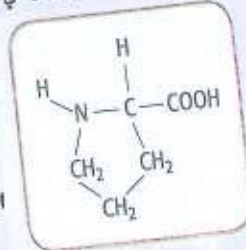
الشكل 1.24 الخلايا الحيوانية بنى معقدة تحوي نواة وهيولى ومتقدرات وريبوسومات.

البنية	مثال	نمط السلسلة الجانبية
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	ألانين (Ala)	لا قطبية
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	فالين (Val)	لا قطبية
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	سيرين (Ser)	قطبية
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	حمض الأسبارتيك (Asp)	مشحونة كهربائياً (حامضية أو قلوية)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{NH}_2 - \text{C} - \text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_4\text{NH}_2 \end{array}$	الليزين (Lys)	مشحونة كهربائياً (حامضية أو قلوية)

المجدول 1.24 أمثلة عن الأصناف الثلاثة المختلفة للسلاسل الجانبية (باللون الأحمر) في الحموض الأمينية الموجودة في البروتينات.

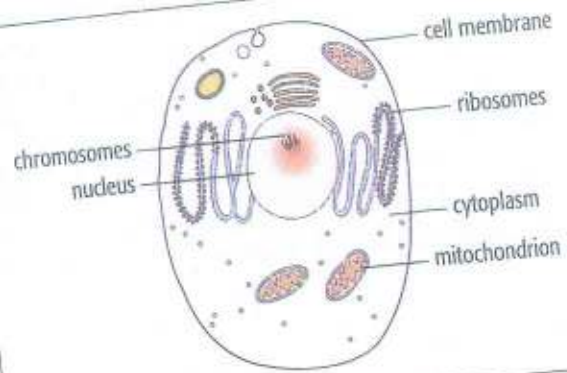
الحقيقة

البرولين (الشكل 4.24)، أحد الحموض الأمينية الموجودة في البروتينات، هو حمض أميني ثانوي. سلسلته الجانبية الحلقية مرتبطة بكل من ذرتي النتروجين وذرة الكربون α لمجموعة الأمين. هو على وجه الدقة حمض أميني.



الشكل 4.24 بنية البرولين

يلعب البرولين دوراً مهماً في بنية البروتينات. يوجد عادةً في الخنيات الرابطة لأجزاء الصحيفة المطوية β والحلزون α للبروتينات (انظر الصفحة 338).



الشكل 2.24 البنية الأساسية لخلية حيوانية

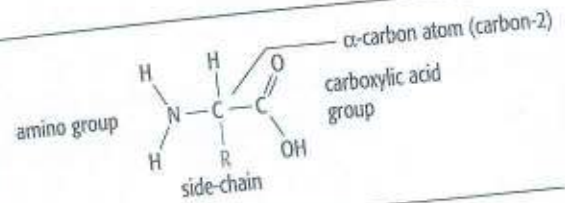
بدعى تسلسل التفاعلات الكيميائية المترابطة التي تحدث في الخلية بـ **الاستقلاب**. وتسمى المواد الكيميائية المتضمنة في هذه التفاعلات للتسلسلة بـ المستقلبات.

2.24 إعادة التعريف بالحموض الأمينية والبروتينات

بنية الحموض الأمينية

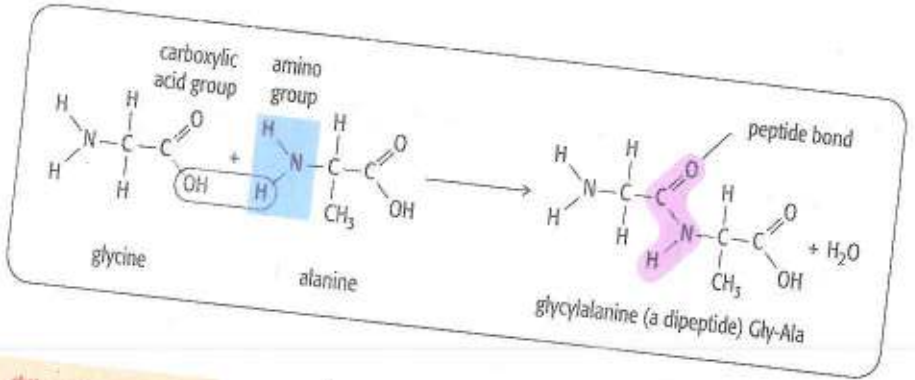
في فصل 22 الصفحة 321، قمنا بدراسة كيمياء الحموض الأمينية. الحموض الأمينية الموجودة في البروتينات هي حموض أمينية من النمط α - (الشكل 3.24). يمكن كتابة أسماء الحموض الأمينية بشكل مختزل يشتمل على ثلاثة أحرف. مثلاً Ala يرمز له الألانين Tyr، alanine هو تريتوفان، أما Gln فهو الغلوتامين. البرولين (Pro) مختلف عن باقي الحموض الأمينية فهو حمض أميني ثانوي.

تتميز الحموض الأمينية العشرون التي تستعملها الخلايا لبناء البروتينات بسلاسلها الجانبية (المجموعات R). يمكن تصنيف السلاسل الجانبية إلى لا قطبية أو قطبية. أو حسب لشحنة الكهربائية (على أنها حامضية أو قلوية). يبين الجدول 1.24 بعض الأمثلة.



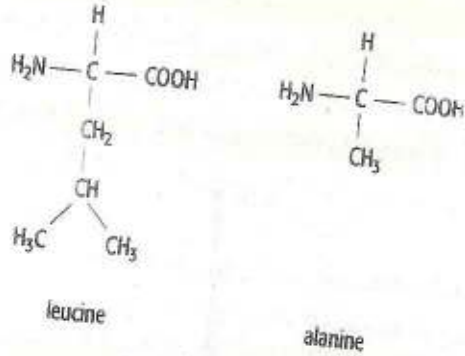
كل 3.42 البنية العامة لحمض أميني تبرز معالمه حية.

الشكل 5.28 تشكيل ثنائي ببتيد
Gly-Ala

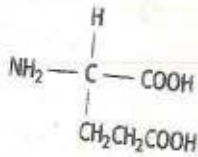


اختبر معلوماتك

- سمِّ المجموعتين الوظيفيتين الموجودتين في جميع الحموض الأمينية واذكر صيغيهما.
- أي من الحموض الأمينية العشرين التي يوجد في البروتينات هو حمض أميني ثانوي وما الذي يميزه؟
- سمِّ مثالاً عن كلٍّ من أملاح الحموض الأمينية التالية:
 - حمض أميني ذو سلسلة جانبية لاقضية
 - حمض أميني ذو مجموعة COOH في سلسلته جانبية
- رسم صيغة ثنائي الببتيد لوسيل-الانين (leucyl-alanine) باستخدام الصيغ التالية:



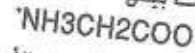
صيغة حمض الغلوتاميك هي:



قم برسم الصيغة البيوتية للشحنة المتشكلة عندما يسود حمض الغلوتاميك في قلوي.

يمكن لسلسلة متعدد ببتيد أن تختلف 50 إلى 2000 حمض أميني تدعى وحدة الحمض الأميني ضمن سلسلة متعدد ببتيد بدو حمض أميني. قمنا برسم تسلسل الحموض الأمينية

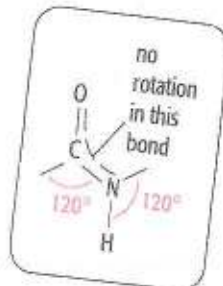
الحموض الأمينية ثنائية السلوك - أي أنها تبدي خصائص حمضية وقلوية في الآن ذاته. وذلك حسب الشروط. يقارب الأس الهيدروجيني (pH) للعديد من نسيج الجسم الـ 7. وفي هذا الأس الهيدروجيني تكون كلنا المجموعتين الأمينية -NH2 والكربوكسيلية COOH- متأينتين. ولهذا، في درجة أس هيدروجيني قدرها 7 يوجد أي حمض أميني، مثل الغليسين مثلاً، في حالةٍ مشحونة تكون فيها الشحنات الإيجابية والسلبية متوازنة فيما بينها.



- في شروط حمضية تصبح الحموض الأمينية إيجابية الشحنة
- في شروط قلوية تغدو الحموض الأمينية سلبية الشحنة

البروتينات بلمرات تكاثفية

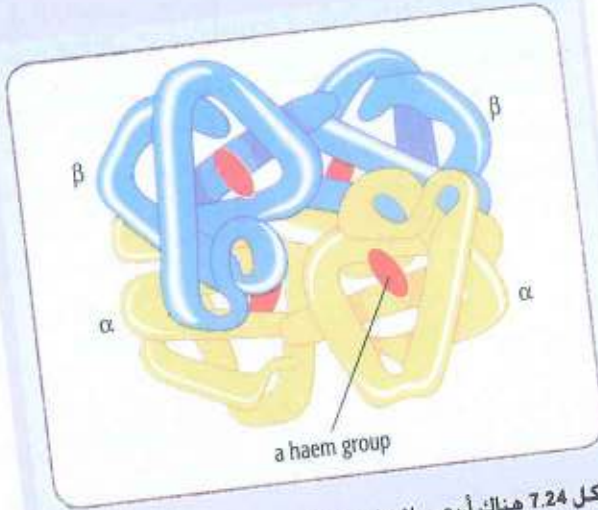
كنت قد تعلمت سابقاً بأن مجموعة الـ -NH₂ لحمض أميني ما يمكن لها أن تتفاعل مع -COOH لحمض أميني آخر لتشكّل ثنائي ببتيد بتفاعل تكاثف. تسمى الرابطة المتشكلة بالرابطة الببتيدية (رابطة أميدي). يبيّن الشكل 5.24 تشكّل ثنائي ببتيد بدءاً من الغليسين والالانين. يمكن لحموض أمينية إضافية أن تتفاعل لتشكّل ثلاثي ببتيد. رباعي ببتيد. وهكذا. وبالمحصلة، يتشكّل متعدد ببتيد حاو على روابط ببتيدية كثيرة. تقع الذرات الأربع جميعها في رابطة الببتيد في المستوي ذاته. بحيث تكون زوايا الروابط جميعها تقارب الـ 120 درجة. (الشكل 6.24). ليس هناك دوران حول الرابطة C-N في المجموعة الببتيدية. تأكد من قدرتك على اجتياز أسئلة اختبار المعارف والمعلومات قبل متابعتك لهذا الفصل من الكتاب. يمكنك العودة إلى الفصل 26 الصفحة 321 إن احتجت لبعض المساعدة.



الشكل 6.24 بنية الرابطة الببتيدية.

الحقيقة

يسمى المستوى الرابع لبنية البروتينات بالبنية الرباعية quaternary structure. تبدي مثل هذه البنية بروتينات لها سلسلتان متعددتا ببتيد منفصلتان أو أكثر. ويقال بأن لبروتين ما بنية رابعة إذا كان مؤلفاً من سلسلتي متعدد ببتيد منفصلتين أو أكثر. وتعرف هذه السلاسل بالوحدات/الوحدات الفرعية. هذه الوحدات/الوحدات الفرعية (والتي يمكن أن تكون متماثلة أو مختلفة) تتأثر عبر روابط ضعيفة، السطوح بين الوحدات الفرعية مهتمة في كثير من الأحيان. مثلاً في الهيموغلوبين، يساعد السطح بين الوحدات في نقل معلومات تتيح للاكسجين الارتباط بكل وحدة في الوقت ذاته. لكل بروتين بنى أولية وثانوية وثالثية. غير أن أقلية من البروتينات تملك إضافة لذلك بنية رابعة.



الشكل 7.24 هناك أربع سلاسل متعددة ببتيد في جزيئة الخضاب الهيموغلوبين. بإجمالي 574 حمضاً أمينياً لكل سلسلة مجموعة هيم (موضحة بشكل نقاط حمراء) بإمكانها الاتحاد مع الأكسجين.

البنية الأولية

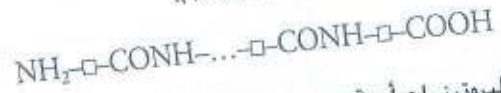
البنية الأولية هي الترتيب الذي ترتبط الحموض الأمينية وفقه ببعضها البعض. يعرض الشكل 8.24 البنية الأولية لواحدة من سلسلتي متعدد ببتيد الإنسولين.

- تكتب بحيث ترقم الحموض الأمينية بدءاً من النهاية الأمينية
- تعين الطريقة التي سيتمكن البروتين من الطي بموجبها
- ليشكل بنيته الثانوية والثالثية
- تصان بروابط تشاركية. توجد هذه الروابط ضمن ثمالات الحموض الأمينية، وبين الثمالات كروابط ببتيدية.
- (في الشكل 8.24 هناك روابط -S-S- (جسور ثنائية الكبريت (disulfide bridges) بين ثماتي حمضين أمينيين. تساعد هذه الروابط في الحفاظ على البنية الثالثية).

البروتين (ات)	الوظيفة	مكان وجوده (ا)
ميوسين/أكتين	تقلص العضلات	نسيج العضلة
بيبسين	إنزيم هاضم	المعدة
كولاجين	بروتين بنيوي	الجلد/الوتر
انسولين	هرمون	الدم
هيموغلوبين/خضاب	ناقل للأكسجين	خلايا الدم الحمر
الغلوبولينات المناعية	أضداد	مصورة الدم (البلازما)

الجدول 2.24 بعض البروتينات المهمة

في متعدد ببتيد بدءاً من النهاية ذات المجموعة الأمينية الحرة (النهاية الأمينية N-terminal).



- يمكن للبروتينات أن تحتوي سلسلة متعددة ببتيد واحدة أو أكثر. وإليك بعض الحقائق المهمة حول البروتينات:
- تتشكل البروتينات بعملية بلورة تكافئية
- سلسلة متعدد الببتيد في البروتينات غير متشعبة
- لكل سلسلة متعددة ببتيد تسلسل فريد من الحموض الأمينية
- يحدد DNA تسلسل الحموض الأمينية (الصفحة 354)
- لكل بروتين وظيفة حيوية/بيولوجية محددة.
- أسماء بعض البروتينات المهمة ووظائفها مبينة في الجدول 2.24.

3.24 بنية البروتينات

توصف بنية جزيئة بروتين ما وفق ثلاثة أقسام أو مستويات.

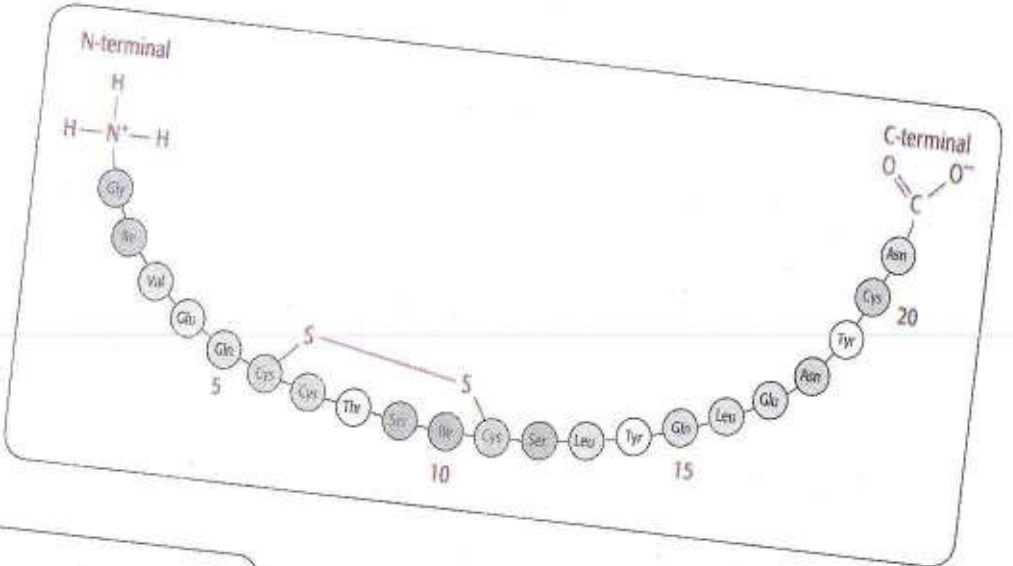
- **البنية الأولية:** وهي تسلسل الحموض الأمينية في سلسلة متعدد الببتيد.

- **البنية الثانوية:** ترتيب بنيوي نظامي مستقر/مثبت بارتباط هيدروجيني بين مجموعة الـ NH- لرابطة ببتيد ما مع مجموعة الـ CO- لرابطة ببتيد آخر.

- **البنية الثالثية:** وهي الطي الإضافي لسلسلة متعدد الببتيد في شكل ثلاثي الأبعاد. تثبت هذا الشكل ثلاثي الأبعاد قوى جاذبة وروابط بين السلاسل الجانبية في الحموض الأمينية (المجموعات R).

ل بروتين وظيفته الخاصة الفريدة وذلك لأن لكل بروتين له ثلاثي الأبعاد الفريد والخاص به.

الشكل 8.24 التسلسل الأولي
للسلسلة A من الإنسولين. متعدد
ببتيد قصير من 21 حمضاً أمينياً.



البنية الثانوية

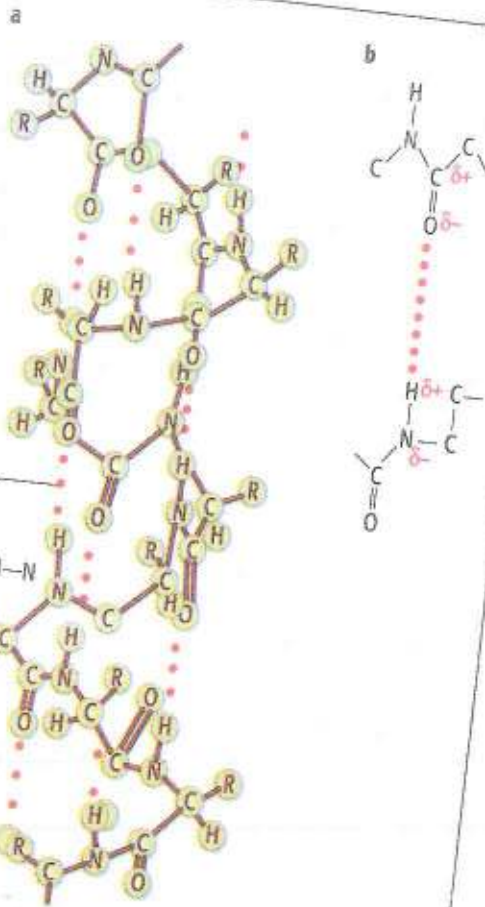
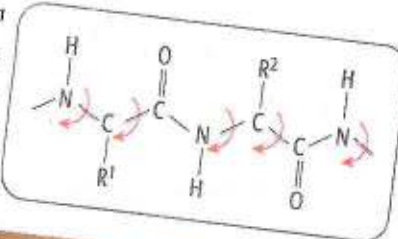
تُعبّر البنية الثانوية عن مناطق من سلسلة متعدد الببتيد ذات ترتيب معين لثمالات الحموض الأمينية. تثبتت البنية الثانوية بروابط هيدروجينية بين مجموعة NH - لإحدى الروابط الببتيدية ومجموعة CO - لرابطة ببتيدية أخرى. ولا دور فيها للسلاسل الجانبية للحموض الأمينية. هناك نمطان للبنية الثانوية هما:

1. الحلزون α (الحلزون ألفا)
2. الصحيفة المطوية β

الحلزون α The α helix

لكل سلسلة متعددة ببتيد عمود فقري قوامه من الذرات $(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N})$ يسير بموازية السلسلة. بعض التقاطع على السلسلة مرنة وتتيح دوراناً حراً حول الروابط (الشكل 9.24). في الحلزون α ينفصل العمود الفقري ملتفاً حلزونياً ليكون بنية تشبه العصا. تقوم جميع مجموعات NH - و CO - لكل رابطة ببتيدية بتشكيل روابط هيدروجينية. تمتد الروابط الهيدروجينية بصورة موازية للمحور الطولاني للحلزون بحيث تشكل كل مجموعة NH رابطاً ضعيفاً بين-جزئياً مع مجموعة CO تبعد عنها أربع ثمالات من حموض أمينية تالية ضمن العمود الفقري (الشكل 10.24). تثبت العدد الضخم من الروابط الهيدروجينية في الاتجاه ذاته البنية. تبرز انتفا السلاسل الجانبية لثمالات الحموض الأمينية نحو خارج الحلزون.

الشكل 9.24 عنك دوران حراً حول الروابط في كلا جانبي مجموعة الببتيد. تمثل R^1 و R^2 السلاسل الجانبية للحموض الأمينية.



hydrogen bonds between $\text{C}=\text{O}$ and $\text{H}-\text{N}$

الشكل 10.24 a حلزون α . b وصف مفصل لرابطة هيدروجينية الحلزون α

الصحيفة المطوية β

في الصحيفة المطوية β ، تتشكل روابط هيدروجينية مع مجموعات NH - و CO في سلاسل متعددة الببتيد الخ أو في مناطق مختلفة من سلسلة متعدد الببتيد. يبين الشكل 11.24 الصحيفة المطوية β في بروتين ه هو الحرير حيث تتشكل بنية شبيهة بصحيفة مس

الحقيقة

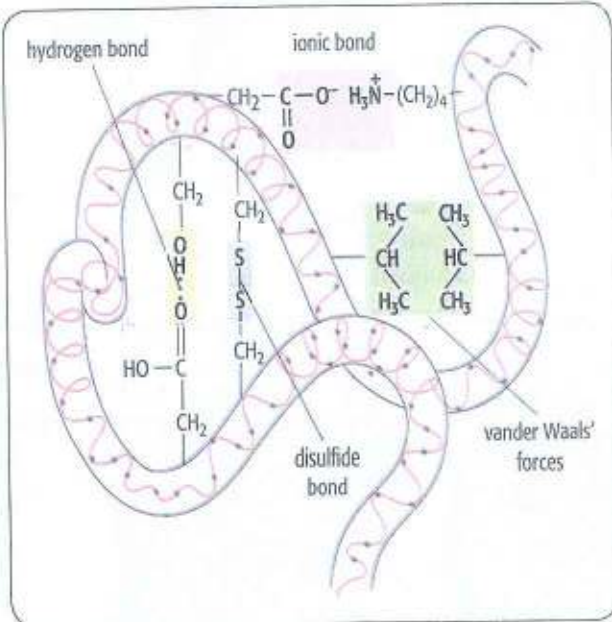
هناك نمط ثالث للبنية الثانوية في الكولاجين (وهو بروتين بنيوي مهم موجود في الجلد والعظام والشعر.. إلخ). يتألف الكولاجين من حلزون ثلاثي الطاق. ويشكل الغليسين ما يقارب ثلث ثمالات الحموض الأمينية في كل طاق. وهناك أيضاً كمية معتبرة من البرولين.

البنية الثالثة

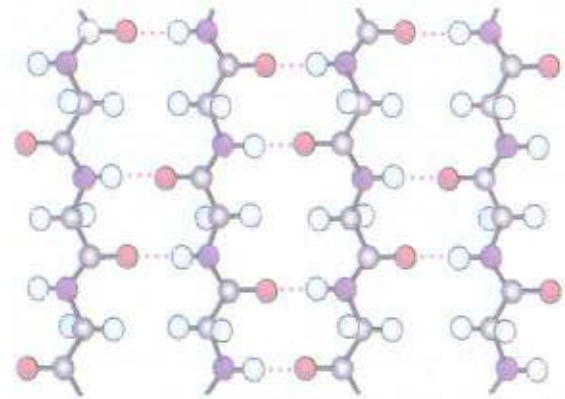
تكتنف البنية الثالثة طياً إضافياً لسلسلة متعددة الببتيد. ينتهت الشكل المعقد ثلاثي الأبعاد:

- * بجسور ثنائية الكبريت - وهي روابط تشاركية من (-S-S-)
- * بقوى فان درفالز الضعيفة
- * بروابط هيدروجينية ضعيفة نسبياً
- * بروابط أيونية (جسور ملحقة)

توجد الجسور ثنائية السلفيد عادةً في البروتينات التي تقوم بوظائفها خارج خلايا الجسم؛ مثلاً الإنزيمات الهاضمة. تتكون الرابطة بأكسدة ثمالتين سيستئين. يمكن للجسور ثنائية السلفيد أن تتشكل ضمن سلسلة متعددة الببتيد ذاتها أو بين سلاسل متعددة ببتيد مختلفة. تساعد الجسور ثنائية السلفيد في الحفاظ على البنية الثالثة وذلك بـ «قفلة» سلاسل متعددة الببتيد في موضعها الصحيح.



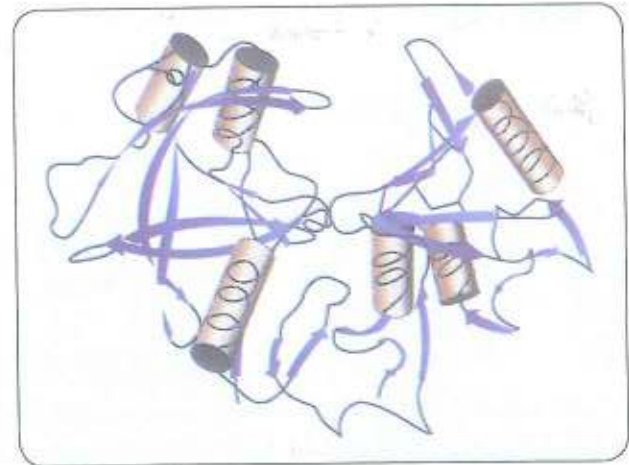
الشكل 13.24 مخطط بياني يوضح طبيعة التأثيرات المسؤولة عن البنية الثالثة للبروتين. الحجم مبالغ فيه في تمثيل القوى والروابط المثبتة للبنية الثالثة.



الشكل 11.24 الصيغة المطوية b في الحرير وفيه تتشكل الروابط الهيدروجينية بين سلاسل متعددة الببتيد المنفصلة.

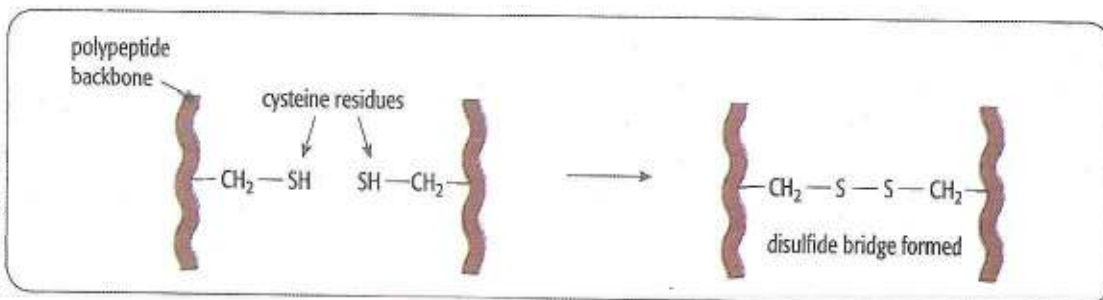
يمكن للبروتينات أن تمتلك مزيجاً من البنى الثانوية تصادف مناطق من البنية الثانوية النظامية في العديد من البروتينات. يظهر الشكل 12.24 تمثيلاً بيانياً مرسومًا بالحاسوب لـ الببسين pepsin. وهو إنزيم هاضم يوجد في المعدة. تملك بنية الببسين:

- * مناطق من حلزون α (مثلة بالعصي الأسطوانية).
 - * مناطق من الصيغة المطوية β (مثلة بالأسهم).
- وبين مناطق البنى الثانوية توجد ثباتات (لقات b) ومناطق ملتفة عشوائية كما هو واضح.



الشكل 12.24 نموذج لشكل حاسوبي يمثل بنية الببسين

الشكل 14.24
تشكّل جسر ثنائي
سلفيد بين ثنائي
سيفستين .



الرّوابط الأيونية التي تتشكّل بين السلسلة الجانبية للأسبارتات المشحونة سلبياً والسلسلة الجانبية لـ ليزيل المشحونة إيجابياً.
يعتمد تشكّل الرّوابط الأيونية على الأس الهيدروجيني pH البيئة التي توجد فيها الثمالات (انظر الصفحة 322).

اختبر معلوماتك

2. **a.** يقال بأنّ لتعدد الببتيد 2 اتجاه. كيف توصّف نهايتي السلسلة؟
- b.** ما نمط الارتباط الكيميائي المسؤول عن الحفاظ على البنية الأولية لبروتين؟
- c.** ما الذي يقصد بمصطلح ثمالة حمض أميني؟
- d.** ارسّم مخططاً تظهر فيه كيف يمكن لرابطة هيدروجينية أن تتشكّل بين رابطتين ببتيديين في سلسلة متعدد ببتيد.
- e.** عدّد الأمطاط المختلفة للتأثيرات المسؤولة عن ثبات البنية الثالثية في بروتين ما.
- f.** ما الاختلاف الرئيسي في موقع الرّوابط الهيدروجينية في الببتينين الثانوية والثالثية لبروتين ما؟
- g.** سمّ الحمض الأميني الذي يفضي إلى تشكّل جسر ثنائي سلفيد
- ii.** أيّ دور يلعبه الجسر ثنائي سلفيد في ثبات بنية بروتين ما؟

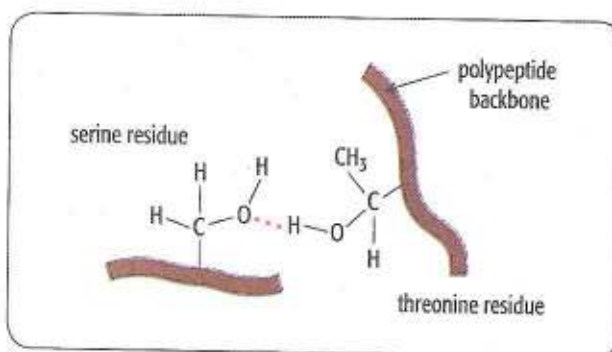
4.24 الإنزيمات

خفّز الإنزيمات معظم التفاعلات الكيميائية الحيوية التي تجري ضمن الكائنات الحية. تشترك الإنزيمات مع الحفّازات اللاعضوية في الصفتين التاليتين:
• تسرّع التفاعل دون أن تُستهلك/تُستهلك
• توفر سبيلاً بديلاً للتفاعل بطاقة تنشيطٍ أخفض.

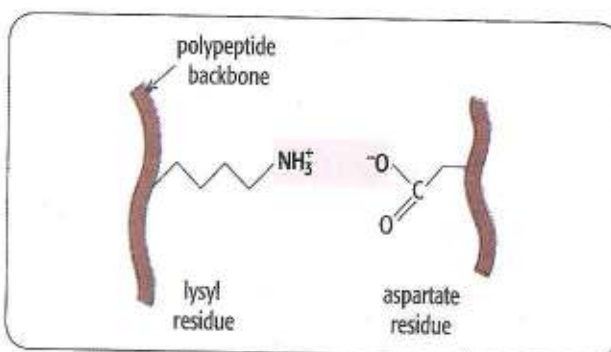
تتشكّل القوى الثنائية القطب المخرّضة بثنائي قطب (قوى فان درفالس) عندما تتقارب ثمالات حموض أمينية لا قطبية من بعضها البعض. تكون نسبة كبيرة من ثمالات الحموض الأمينية لا قطبية في «مركز» العديد من البروتينات. وبالتالي، وعلى الرّغم من ضعف قوى فاندر فالس. فإنّ ثبات البنية الثالثية التي تُعزى إلى قوى فان درفالس الكلية يمكن أن تكون ذات أهمية.

تتشكّل الرّوابط الهيدروجينية بين سلاسل جانبية قطبية تملك ذرات هيدروجين متصلة بذرات عالية الكهرسلبية من النتروجين أو الأكسجين. يبيّن الشكل 15.24 روابط هيدروجينية متشكّلة بين ثنائي السيرين والثريونين.

تتشكّل الرّوابط الأيونية بين سلاسل جانبية حامضية متأينة وسلاسل جانبية قلووية متأينة. يظهر الشكل 16.24



الشكل 15.24 رابطة هيدروجينية متشكّلة بين ثنائي السيرين والثريونين



الشكل 16.24 رابطة متأينة بين ثنائي الأسبارتات والليزيل (مشتقة من الليزين).

الرّكازة بالإنزيم ويحصل فيه التّحفيز. يحتل الموقع الفعّال مساحة صغيرة فقط من الجزيئة. يمتلك الموقع الفعّال العديد من السلاسل الجانبيّة النوعيّة لحموض أمينيّة والتي تشكّل روابط ضعيفة مع الرّكازة بما يحافظ على الرّكازة في مكانها ويسمح لباقي الجزيئات بأن تتمكن من التفاعل معها في التّوضع الصحيح.

يمكن استعمال النّمودج البسيط، والذي يدعى **نمودج القفل والمفتاح**، لإيضاح خصوصيّة الإنزيمات. إذ لكي تخضع للتفاعل، لا بدّ أن تتوافق الرّكازة (المفتاح) مع شكل الموقع الفعّال للإنزيم (القفل)، ونقول بأنّ للرّكازة شكلاً متّهماً للموقع الفعّال (الشّكل 17.24).

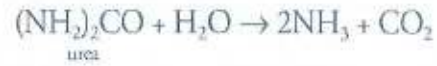
ينبغي للرّكازة أن تمتلك الشّكل والأبعاد الصحيحة لتتوافق مع الموقع الفعّال للإنزيم. كما يجب أيضاً أن تمتلك المجموعات الوظيفيّة الضروريّة لتشكيل روابط ضعيفة مع السلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة المبطّنة للموقع الفعّال. ويعزى ذلك إلى توزيع الشحنة الإلكترونيّة بين الرّكازة والموقع الفعّال. مثلاً، عندما تتلاءم الرّكازة مع الموقع الفعّال مرتبطة به:

- إذا كان جزء لاقطبي من جزيئة الرّكازة مجاوراً لجزء لاقطبي من الإنزيم، فتقوّة قوى فان ديرفالس موجودة
- إذا جاور جزء مشحون إيجابياً بعض الشّيء من جزيئة الرّكازة مع جزء سلبيّ بعض الشّيء من الإنزيم، فتقوّة قوى ثنائيّة القطب موجودة
- تسلسل التفاعل:
- تنتشر الرّكازة إلى الموقع الفعّال
- ترتبط الرّكازة بالموقع الفعّال مشكّلةً معقد ركازة-إنزيم
- تحفّز التفاعل السلاسل الجانبيّة للحموض الأمينيّة (والجزيئات الصغيرة الأخرى أو الأيونات) في الموقع الفعّال؛ في هذه العمليّة يمكن لثمالات حموض أمينيّة محدّدة أن تقوم بدور مانح/أخذ للبروتون أو النكليوفيلات/أليفات النّوى
- تنتشر المنتجات مبعّدة عن الموقع الفعّال

يتسم التحفيز الإنزيمي ببعض المزايا النوعيّة:

- الإنزيمات جميعها جزيئات بروتينيّة ضخمة
- الإنزيمات أكثر كفاءة من الحفّازات اللاعضويّة: حيث تزداد معها سرعة التفاعل غالباً بمعدل يتراوح بين 10^6 إلى 10^{12}
- الإنزيمات عالية النوعيّة: إذ أنّها تحفّز عادةً تفاعلاً محدداً واحداً فقط
- وكمحصول لهذه النوعيّة، لا تنتج الإنزيمات منتجات ثانويّة side products
- تعمل الإنزيمات في شروط لطيفة جداً: مثلاً بدرجة حرارة 35 درجة مئويّة، و pH=7، والضغط الجوي
- كمية الإنزيم الموجودة في خلية ما قابلة للتنظيم بناءً على الحاجة

تدعى المادة النوعيّة (المستقلب) التي تتوافق مع سطح الإنزيم وتنقلب إلى منتج(ات) بـ **الرّكازة**. مثلاً، يحفّز إنزيم اليورياز التفاعل:



اليوريا هي الرّكازة في هذا التفاعل لأنّها تتوافق مع سطح الإنزيم. يتفاعل الماء مع اليوريا. لكن فقط عندما تكون مرتبطة بسطح الإنزيم.

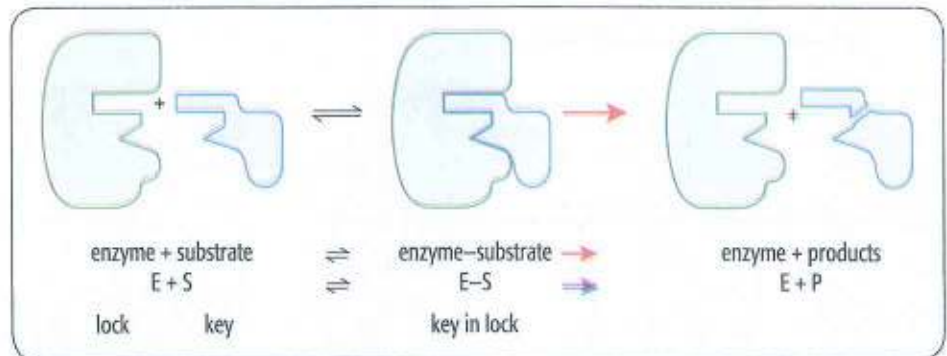
فعاليّة الإنزيم: عدد المولات من الرّكازة التي تنقلب إلى المتّج في الدقيقة

رقم المردود: عدد جزيئات الرّكازة المتفاعلة بكلّ جزيئة إنزيم في الدقيقة

نوعية (خصوصيّة) الإنزيم

ينجم عن الطّيّ المعقد لسلسلة متعدد بيتيد الإنزيم «جيب pocket» على سطح الإنزيم يدعى **الموقع الفعّال**. الموقع الفعّال هو المكان حيث ترتبط

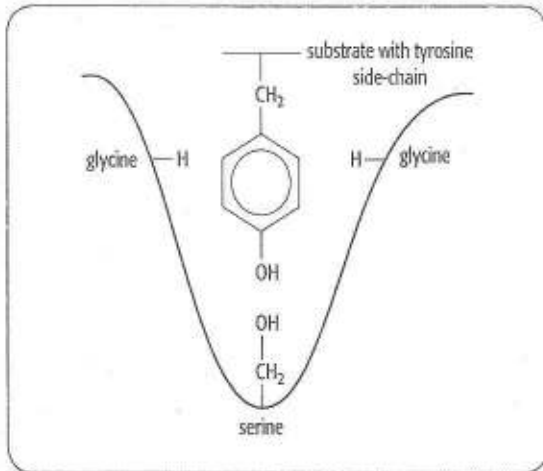
الشكل 17.24 آلية «القفل والمفتاح»



اختبر معلوماتك

3.

- قم برسم مخطط سيماء الطاقة يبين تفاعلاً عطيّاً غير محفّز وآخر محفّز إنزيمياً. أظهر على مخططك ما يلي:
 - طاقة التنشيط للتفاعل المحفّز وغير المحفّز
 - الإنزيم والركّازة والمنتج ومعقد الركّازة-الإنزيم
 - اشرح مصطلحي:
 - الموقع الفعّال
 - آلية القفل والمفتاح
- كيموتريبسين إنزيم يحفّز حلمهة السلاسل الببتيدية المجاورة للحمض الأميني تيروزين. يبين الشكل 19.24 ثمانية تيروزين مرتبطة بالموقع الفعّال للكيموتريبسين.



الشكل 19.24 ثمانية تيروزين مرتبطة بالموقع الفعّال للكيموتريبسين

- ما خصائص الموقع الفعّال التي تساعد في ربط التيريزين؟
- بنية السلسلة الجانبية لـ الألانين موضحة أدناه



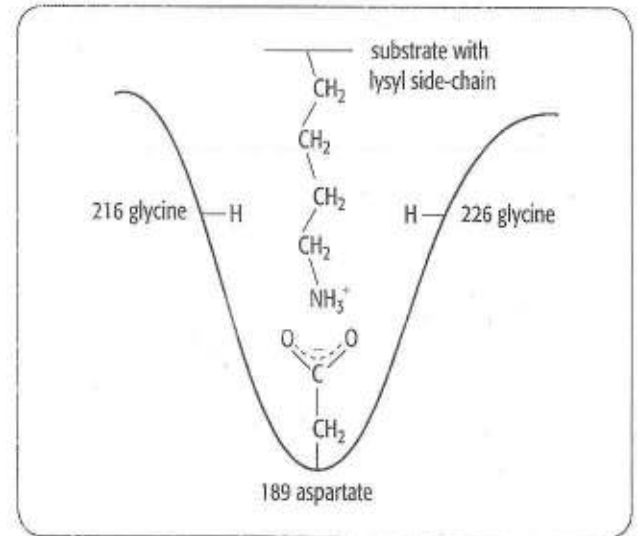
اقترح تعليلاً لعدم ارتباط ثمانية الألانين بالموقع الفعّال للكيموتريبسين

الحقيقة

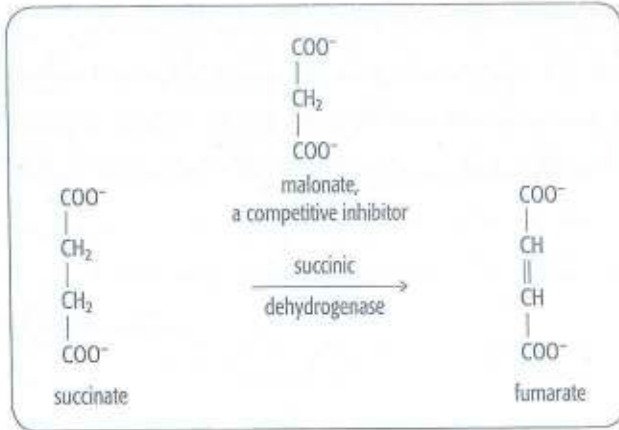
في حقيقة الأمر، عندما ترتبط ركّازة ما بإنزيم فإنّ الموقع الفعّال يغيّر شكله. على الرّغم من أنّ نموذج القفل والمفتاح يمكن أن يفسّر نوعية الإنزيم، إلا أنّه لا يأخذ بعين الاعتبار هذا التّغيّر في الشكل. والنموذج الأفضل هو نموذج «التلائم/التطبيق المحفّز» Induced fit. عندما ترتبط الركّازة بسطح الإنزيم، يحدث تغيّر ضئيل في بنية الإنزيم الثلاثية الأبعاد. ينجم عن ذلك أنّ سلاسل جانبية بعينها للحموض الأمينية النوعية المتضمنة في الحفّز تتقارب أكثر مع جزيئة الركّازة.

يقدم إنزيم التريبسين مثلاً عن التّحفيز الإنزيمي. التريبسين إنزيم هاضم يحلّمه الببتيدات المشتقة من البروتينات التي نتناولها في طعامنا. التريبسين إنزيم عالي النوعية (الخصوصية) إذ أنّه لا يكسر/يفصم سوى الرّوابط الببتيدية المجاورة لثمالتين الليزين وأرجنين في الببتيدات. يبين الشكل 18.24 بنية الموقع الفعّال للتريبسين.

يسمح «الجيب» في الموقع الفعّال بدخول سلاسل جانبية للحموض الأمينية بأبعاد وشحنة محدّتين. تستطيع مجموعة الـ، والتي تتشكّل عندما تقبل سلسلة الليزين (أو الأرجنين) الجانبية بروتوناً، أن تشكّل روابط ضعيفة مع ثمانية أسبارتات في الموقع الفعّال. يكون المتبقي من الجيب مبطّناً بثمالات حموض أمينية لا قطبية. تشكّل هذه الحموض الأمينية جاذبات ضعيفة بين جزيئية مع الجزء الهيدروكربوني في السلاسل الجانبية لليزين (أو الأرجنين). عندما يرتبط الليزين بالموقع الفعّال، تخضر مجموعات أخرى تقوم بتحفيز تفاعل كسر الرّابطة، ومن ثمّ تنتشر المنتجات مبتعدة.



الشكل 18.24 لا يربط الموقع الفعّال للتريبسين إلا السلاسل الجانبية الطويلة نسبياً للحموض الأمينية ذات NH_3^+ موجبة الشحنة. تبيّن الأرقام مواقع ثمالات الحموض الأمينية في سلسلة متعدد الببتيد.



الشكل 21.24 تثبيط المألونات تنافسيًا انقلاب السوكسينات إلى الفومارات

الحقيقة

يوجد إيتنيل غليكول (إيتان-2،1-ديول) في مانعات التجمّد. نستعمل مانعات التجمّد في البلدان الباردة لإزالة الجليد عن زجاج السيارات الأمامي في فصل الشتاء. غير أنّ هناك ما يقارب الـ 50 وفاة سنويًا نتيجة التسمّم بالإيتنيل غليكول. يعزى هذا الأمر إلى انقلاب إيتلين غليكول في الجسم إلى حمض الأوكساليك السام. بالإمكان استعمال الإيتانول لمعالجة التسمّم بإيتنيل غليكول. يقوم الإيتانول بفعله كمثبّط تنافسيّ لأحد الإنزيمات في تسلسل التفاعلات التي تغلب الإيتلين غليكول إلى حمض الأوكساليك.

زيادة في فعالية الإنزيم. المألونات مثبّط تنافسيّ ناجح لأن:

- لديه مجموعةتا كربوكسيلات. تمامًا مثل السوكسينات
- طول السلسلة الكربونيّة مشابه لنظيرها في السوكسينات

التثبيط اللا-تنافسي

يخفّض المثبّط اللا-تنافسيّ أيضًا من فعالية الإنزيم. غير أنّه

يقوم بذلك بآليّة مختلفة. خصائص التثبيط اللا-تنافسي:

- ليس للمثبّط شكلٌ مشابه للركيزة الطبيعيّة
- يرتبط المثبّط عادةً بموقعٍ رابطٍ منفصل (موقع ثانٍ) نوعيّ بذات المثبّط. لا يرتبط بالموقع الفعّال. ويكتنف الارتباط قوى جاذب ضعيفة بين جزيئيّة.

• عندما يرتبط المثبّط بالموقع الثاني فإنّه يبدّل شكل الإنزيم

بحيث يتغيّر شكل الموقع الفعّال. هذا التغيّر في الشكل

يعني أنّ الركيزة الطبيعيّة لم تعد قادرةً بعدنّ على الارتباط بالموقع الفعّال.

تثبيط فعالية الإنزيم

يمكن لتثبيط الإنزيمات بجزيئات صغيرة توجد بصورة طبيعيّة أن يقوم بدور آلية حَكَمٍ في الخليّة. كما بإمكان العديد من الجزيئات الصغيرة أو الأيونات الأخرى التي لا توجد عمومًا بصورة طبيعيّة في الخليّة أن تثبّط أيضًا الفعّالية الإنزيميّة. يمكن للتثبيط أن يكون عكوسًا أو غير عكوس. وذلك على حسب نمط التأثير القائم بين المثبّط والبروتين.

التثبيط التنافسي

يحاكي المثبّط التنافسيّ الركيزة الطبيعيّة. إذ يمكنه الارتباط

بالإنزيم بالطريقة ذاتها التي ترتبط بها الركيزة.

- يملك المثبّط شكلًا مشابهًا وكذلك توزع شحنات مشابه للركيزة الطبيعيّة

• يرتبط المثبّط بالموقع الفعّال (بقوى جاذب ضعيفة بين جزيئيّة)

غير أنّه لا يقوم بأيّ دورٍ في التفاعل المحفّز بالإنزيم

- عند وجوده في الموقع الفعّال يقوم المثبّط بمنع الركيزة الطبيعيّة من الارتباط

• يمكن التّغلب على تأثير المثبّط بزيادة تركيز الركيزة الطبيعيّة

يبين الشكل 20.24 نموذجًا لفعل مثبّط تنافسيّ

مثال على التثبيط التنافسيّ هو فعل المألونات في إنزيم

نازعة هيدروجين السوكينيك (سوكسينيك ده-هيدروجيناز)

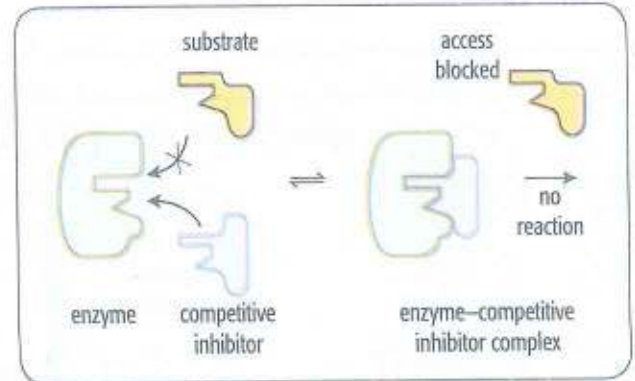
(الشكل 20.24). لا يمكن نزع هيدروجين المألونات لتشكيل

رابطٍ مضاعف لأنّها لا تمتلك مجموعة $-CH_2-CH_2-$

تتناقص فعالية الإنزيم عندما يجري التفاعل بوجود المألونات.

تؤدي الزيادة في تركيز المألونات إلى مزيدٍ من التناقص في

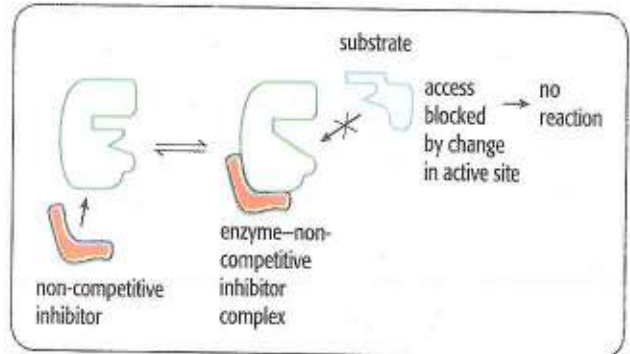
فعالية الإنزيم. في حين ينجم عن زيادة تراكيز السوكسينات



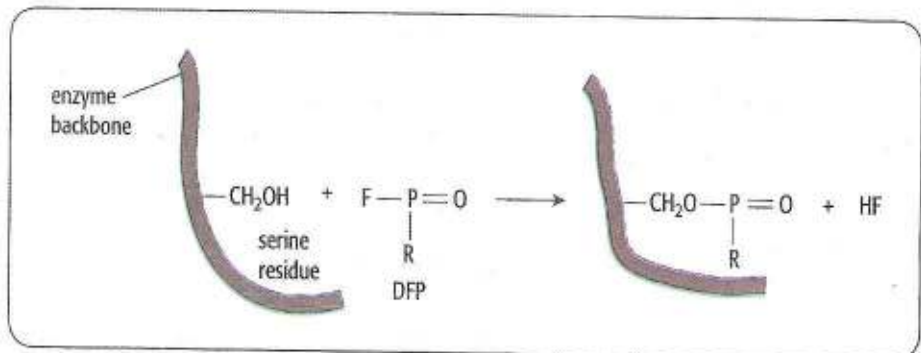
الشكل 20.28 نموذج لفعل مثبّط تنافسيّ

1. ينقص التأثير المثبط من عدد جزيئات الإنزيم الفعالة المتوفرة. إن كان هناك بضع جزيئات من المثبط فستتوفر جزيئات كافية بمواقع فعالة للقيام ببعض الفعالية التحفيزية. إن كان هناك العديد من جزيئات المثبط، فسيكون عدد جزيئات الإنزيم المتوفرة للقيام بالتفاعل قليلاً.
2. لا يمكن التغلب على فعالية المثبط بزيادة تركيز الركيزة الطبيعية.

يمكن للتثبيط اللا تنافسي أن يكون عكوساً أو لا عكوساً وذلك على حسب طبيعة كل من المثبط والإنزيم. يعرض الشكل 22.24 نموذجاً لفعل المثبط اللا تنافسي. عندما يهبط تركيز المثبط، ينفك معقد المثبط-إنزيم إلى مكوناته ويعود شكل موقع الإنزيم الفعال إلى طبيعته. يساعد التثبيط اللا تنافسي في التحكم بمسئوى المستقلبات في الخلية بتثبيط تليمي راجع. مثالاً عن ذلك هو ضبط اصطناع الهيم. الهيم جزء من جزيئة الهيموغلوبين المسؤول عن نقل الأكسجين في أرجاء الجسم (راجع الصفحة 361). يصطنع الهيم بتسلسل تفاعلات محفزة إنزيمياً. يُثَبِّط الهيم الإنزيم الذي يحفز الخطوة الأولى في هذه السلسلة (مخلقة الـ ALA) بطريقة لا تنافسية.



الشكل 22.24 رسم تخطيطي للتثبيط اللا تنافسي.



الشكل 23.24 يشكّل DFP (ثنائي (1-ميثيل إيتيل) فلوروفسفات) رابطة تشاركية مع ثمالة سيرين في الموقع الفعال للإنزيم

عندما يرتفع تركيز الهيم في الجسم:

- يرتبط الهيم بالموقع الثاني في إنزيم ALA synthase
- يغيّر هذا الارتباط شكل الموقع الفعال بحيث لا يتشكل المزيد من المنتج
- يهبط تركيز الهيم في الجسم

اختبر معلوماتك

4. استعمل المثال المعطى حول ضبط اصطناع الهيم الوارد أعلاه في إجابتك الأسئلة التالية.

a. اشرح ما يحدث عندما تكون تراكيز الهيم في الخلية منخفضة. يجب أن تبين إجابتك الخطوات المؤدية أولاً إلى تراكيز عالية من الهيم، وانتهاءً بما يحصل عندما تصبح تراكيز الهيم منخفضة مرة أخرى.

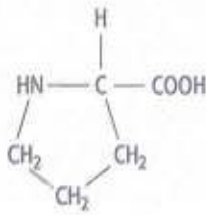
b. اصطناع الـ ALA هو الخطوة المحددة لسرعة التفاعل.

i. ما معنى خطوة مقيدة للسرعة؟

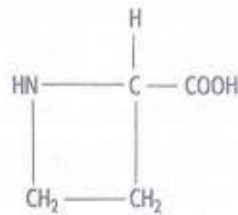
ii. ما الميزة لصالح الخلية بأن تكون الخطوة الأولى في هذا التفاعل هي الخطوة المحددة للسرعة؟

تثبط بعض الجزيئات الصغيرة فعالية الإنزيم بصورة لا تنافسية وذلك بارتباطها تشاركياً بالسلاسل الجانبية لحموض أمينية نوعية في الموقع الفعال. يمكن حجب الموقع الفعال أو تحويل السلسلة الجانبية للحمض الأميني الضروري للتحفيز. هذا التثبيط غير عكوس.

مثلاً، تتفاعل مركبات الفلوروفسفات بصورة لا عكوسة مع ثمالات السيرين المسؤولة عن الارتباط أو التحفيز الواقعة في الموقع الفعال (الشكل 23.24).



proline



azetidine-2-carboxylic acid

أ. يمكن لـ حمض آزيتيدين-2-كاربوكسيليك (A2C) أن يقوم بدور مثبط تنافسي للبرولين. ماهي خصائص حمض آزيتيدين-2-كاربوكسيليك التي تجعل منه مثبطاً جيداً للبرولين؟

ب. يستعمل إنزيم ما البرولين بمثابة ركيزة substrate. توضح البيانات الواردة في الجدول تأثير مزائج مختلفة من البرولين وحمض آزيتيدين-2-كاربوكسيليك (A2C) في معدل سرعة التفاعل.

التجربة	1	2	3	4	5
البرولين / مول دسم ⁻³	3×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	6×10^{-4}	9×10^{-4}
(A2C) / مول دسم ⁻³	0	3×10^{-4}	6×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}
السرعة النسبية للتفاعل	5.2	4.8	4.4	5.0	5.1

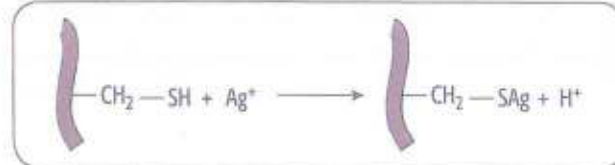
كيف تظهر هذه البيانات أن A2C مثبط تنافسي للبرولين؟

ج. الثاليوم Thallium معدن ثقيل.

أ. اكتب معادلة توضح فيها تفاعل أيونات الثاليوم (I)، T^+ مع مجموعة السلفهيدريل في ثمالة سيسنتين.

ب. أي نمط من المثبطات هي أيونات الثاليوم؟
إشرح إجابتك

تتفاعل أيونات المعادن الثقيلة. مثل أيونات الفضة Ag^+ وأيونات الزئبق Hg^+ مع مجموعة -SH (سلفهيدريل) واحدة أو أكثر. مستبدلة أيون معدنية بذرة الهيدروجين (الشكل 24.24). في بعض الإنزيمات. تقوم مجموعة -SH لثمالة الحمض الأميني سيسنتين بدور مهم في التحفيز. تستطيع المعادن الثقيلة بهذه الطريقة أن تقوم بدور مثبطات لفعالية الإنزيمات.



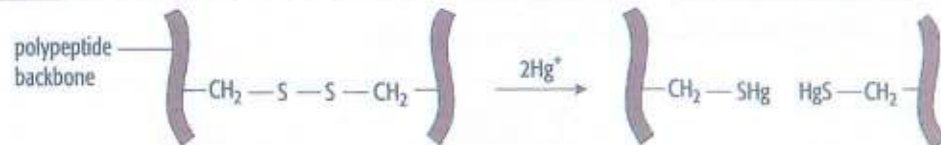
الشكل 24.24 التفاعل بين أيونات الفضة ومجموعة السلفهيدريل.

بإمكان أيونات الزئبق أيضاً تثبيت الفعالية الإنزيمية وذلك بكسر جسور ثنائية السلفيد. تتغير البنية الثلاثية للبروتين نظراً لخسارة الدور الذي كانت تلعبه الجسور ثنائية السلفيد في الحفاظ على سلاسل متعددات الببتيد في موقعها الصحيح (الشكل 25.24). بالإمكان عكس هذه التفاعلات غالباً بالأكسدة الهوائية.

اختبر معلوماتك

5. أ. صف ثلاثة فوارق بين مثبط تنافسي ومثبط لا تنافسي.

ب. تبيّن هنا عينة كل من البرولين proline وحمض آزيتيدين-2-كاربوكسيليك azetidine-2-carboxylic acid.



الشكل 25.24 يمكن لأيونات الزئبق Hg^+ أن تكسر الجسور الثنائية السلفيد

5.24 العوامل المؤثرة في فعالية الإنزيم

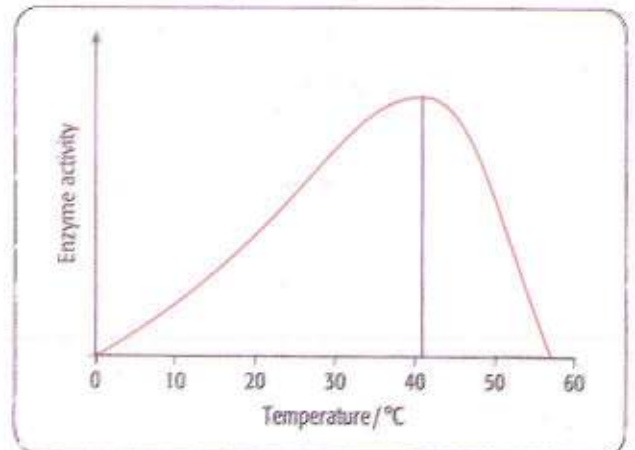
الإنزيم

يعتمد التحفيز الإنزيمي على قوى التجاذب الضعيفة والتي تنجم البنية الثالثية للإنزيم عنها، تعدل تغيرات طفيفة في الأس الهيدروجيني (pH) ودرجة الحرارة البنية الثالثية بحيث تتبدل معها الهندسة الفراغية الدقيقة للموقع الفعال. وينجم عن ذلك خسارة فعالية الإنزيم كما تنعطل الإنزيمات أيضاً بمواد كيميائية تسبب تغيراً معتبراً في بنيتها الثالثية. كما تقوم الحموض القوية والقلويات القوية والمنظفات بتأثير مشابه.

تأثير درجة الحرارة

يوضح الشكل 26.24 تغير الفعالية الإنزيمية بدلالة درجة الحرارة. في درجة حرارة بين 0 درجة مئوية إلى 40 درجة مئوية تزداد سرعة الفعالية الإنزيمية بطريقة مشابهة للتفاعلات الكيميائية الأخرى مع ازدياد درجة الحرارة:

- تتحرك الجزيئات بسرعة أكبر مسببة تعاضماً في تواتر التصادمات
 - تتصادم نسبة أكبر من الجزيئات بطاقة تساوي أو تزيد على طاقة التنشيط.
- تتناقص الفعالية الإنزيمية بصورة جلية في درجة حرارة فوق الـ 40 درجة مئوية. ومع تزايد درجة الحرارة بصورة أكبر:



الشكل 26.24 تغير الفعالية الإنزيمية بدلالة درجة الحرارة.

- تعطل الحركة الحرارية المتزايدة لسلسلة متعدد الببتيد القوي بين الجزيئية التي تحافظ على البنية الثالثية للإنزيم
 - يبدأ الإنزيم بفقد بنيته الثالثية
 - يتغير شكل الموقع الفعال بحيث لا يعود قادراً على الارتباط بالركيزة
 - يفقد الإنزيم فعالته التحفيزية
- في درجة حرارة تفوق ما يقارب الـ 65 درجة مئوية. يفقد الإنزيم بنيته الثالثية كلياً ويبدأ حتى يفقد بنيته الثانوية. عندما يفقد بروتين بنيته الثالثية الأبعاد الدقيقة، نقول عندها إنه قد **تمسخ**

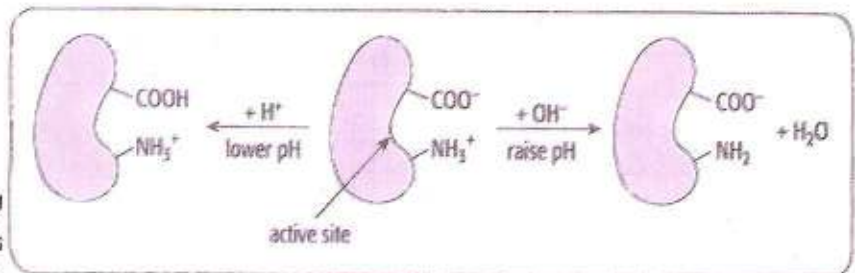
الحقيقة

يمكن لبعض الجراثيم العيش في ينابيع حارة بدرجة حرارة عالية للغاية. ينمو أحد الجراثيم الذي اكتشف في الينابيع الحارة لمنتزه يلوستون في الولايات المتحدة الأمريكية بصورة مفضلة في درجة حرارة 105 درجة مئوية! يمكن للإنزيمات التي تملك بصورة استثنائية درجة حرارة مثلى مرتفعة يمكن أن تكون مفيدة. مثلاً يمكن استعمال الإنزيم الذي يدعى Taq بوليميراز في درجة حرارة 80 درجة مئوية لإكثار كمية الدنا DNA المتوفرة في خديد البصمة الجينية لـ دنا DNA والمساعدة في الكشف عن الجرائم.

تأثير الأس الهيدروجيني pH

تمسخ الحدود القصوى للأس الهيدروجيني pH الإنزيمات وذلك بتعطيل بنيتها الثالثية. يمنح الـ pH المنخفض بروتونات إلى كاربوكسيل COO^- السلاسل الجانبية في حين ينزع الـ pH المرتفع بروتونات الـ NH_3^+ في السلاسل الجانبية. و سيخرب هذا بدوره الروابط الأيونية التي تساعد في الحفاظ على البنية الثالثية.

تؤثر التغيرات الطفيفة في الـ pH أيضاً في تأين السلاسل الجانبية لبعض الحموض الأمينية في الموقع الفعال (وفي بعض الأحيان الركيزة ذاتها). تستند فعالية بعض الإنزيمات إلى أن ثمالات حموض أمينية معينة في الموقع الفعال مشحونة أو غير مشحونة. في هذه الحالات فإن بإمكان انزياح حتى ولو مجرد وحدة فقط في الـ pH أن يغير فعالية الإنزيم بصورة ملحوظة. يوضح الشكل 27.24 هذا التأثير.



الشكل 27.24 كيف تؤثر تغيرات الـ pH في تأين ثمالات الحموض الأمينية في الموقع الفعال.

d. الليغاز الزايط لسفلوناتات بـ tRNA هو إنزيم نموذجي يوجد في سيتوبلاسما الخلية. يبلغ الباهاء الأمثل لهذا الإنزيم قيمة قدرها $pH = 7.6$. ارسـم مخططاً يبيّن منحنى pH /الفعالية الإنزيمية لهذا الإنزيم.

التمنّخ الكيميائي

يمكن للإنزيمات المستخلصة من نسيج ما أن تتمنّخ بكميائيات نوعيّة أو بأملاح. لاسيّما أملاح المعادن الثّقيلة مثل الرّزبّق أو الرّصاص.

* يمكن لتراكيز ملحّية عالية أن تعطل التّأثيرات بين مناطق مختلفة من سلسلة متعدد الببتيد وتبدّل البنية الثّالثيّة للبروتين. غير أنّ أملاحاً مثل كلور الأمونيوم لا تؤثر على البروتينات بصورة دائمة ولذلك فقد استعمل لتنقية الإنزيمات. * تمنّخ اليوريا/الأمونيا البروتينات بتخريب الرّوابط الهيدروجينيّة التي تصون البنية الثّالثيّة.

تيميّات العوامل: المجموعات الضّميمة

و تيميّات الإنزيم

تتطلّب العديد من الإنزيمات مجموعات لا بروتينيّة تُدعى **تيميّات العوامل** لتقوم بوظيفتها كمحفّزات. وبدون المحفّزات (تيميّات العوامل)، لا تستطيع هذه الإنزيمات أن تقوم بوظيفتها المحفّزة. هناك نمطان من تيميّات العوامل هي المجموعات الضّميمة وتيميّات الإنزيم.

المجموعات الضّميمة هي أيونات أو جزيئات مرتبطة بصورة دائمة بإنزيمات معيّنة. مثلاً، إنزيم كاربونيك أنهيدراز، والذي يحفّز التّفاعل:



ترتبط بسطحه أيون زنك Zn^{2+} بصورة دائمة.

ترتبط الجزيئات الضخمة نوعاً ما مثل الهيم بالبروتينات.

هناك مثالان لبروتينين يحتويان على الهيم وهما:

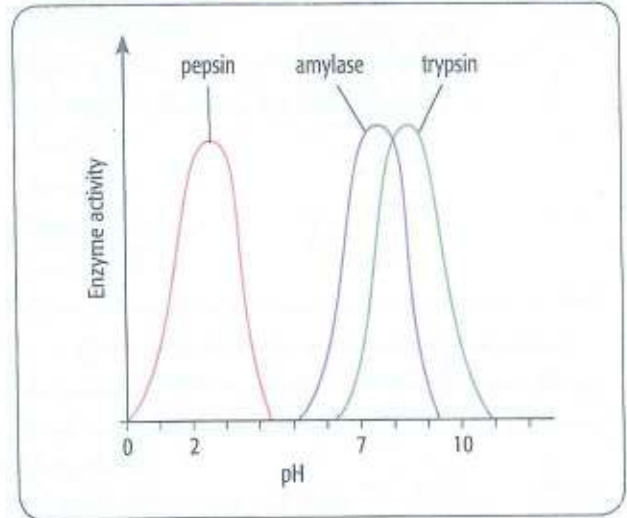
1. الهيموغلوبين الذي ينقل الأكسجين إلى أنحاء الجسم.

2. السيتوكروم أكسيداز الذي يدخل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع التّنفسيّة.

تيميّات الإنزيم جزيئات معقّدة، تصطنع غالباً من فيتامينات التي لا تكون مرتبطة بصورة دائمة بالإنزيم. وهي تعمل بصورة مشتركة مع الإنزيمات لإحراز التّفاعل المطلوب. ترتبط بصورة مؤقتة بالموقع الفعّال للإنزيم وتقوم بوظيفة تيمّة ركازة co-substrate. نخرط تيميّات الإنزيم NAD^+ و $NADP^+$ و FAD

أغلب الإنزيمات فعّالة في مجال pH ضيّق إلى حدّ ما. وعلى الرّغم من أنّ درجة الـ pH المثلى لمعظم الإنزيمات التي تقوم بعملها ضمن الخلايا تقارب $pH = 7$. فإنّ للعديد من الإنزيمات التي تقوم بوظائفها خارج الخلية، مثل الإنزيمات الهاضمة في المعدة والأمعاء درجات باهاء pH مثلى تعكس pH الوسط الذي تعمل ضمنه (الشّكل 28.24). مثلاً:

- * يحلمه الببسين البروتينات إلى ببتيدات في الظروف الشديدة الحموضة للمعدة
- * يحلمه الأميلاز النشاء في ظروف شديدة القلوية نوعاً ما التي ينتجها اللعاب في الفم.
- * يحلمه تريپسين الببتيدات في الظروف القلوية الخفيفة للأمعاء الدقيقة



الشّكل 28.24 المنحنيات التي تبيّن درجات الـ pH المثلى للعديد من الإنزيمات

اختبر معلوماتك

6. **a.** قم برسم مخطط يظهر كيف تتبدّل فعّالية

إنزيم نموذجي بتغيّر درجات الحرارة

b. اشرح الخطط الذي رسمته في الجزء **a** بدلالة

النظرية الحركيّة وتأثير درجة الحرارة في بنية الإنزيم.

c. انظر إلى شكل منحنى pH /فعّالية الببسين

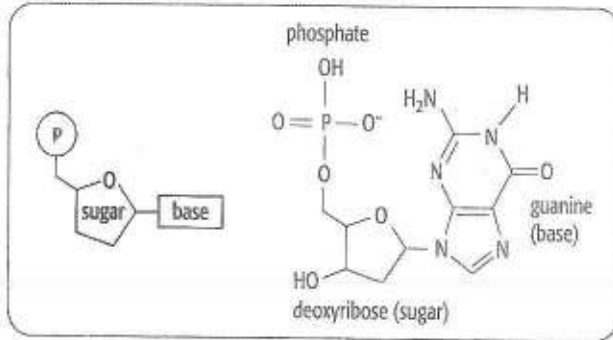
في الشّكل 28.24. تعتمد فعّالية الببسين على

ثمالتين من حمض الأسبارتيك تقعان في الموقع

الفعّال. إحداهما متأينة. في حين أنّ الأخرى

ليست كذلك. استعمل هذه المعلومة لشرح

منحنى pH /فعّالية الببسين.



الشكل 30.24 المكونات الثلاثة التي تؤلف نكليوتيد.

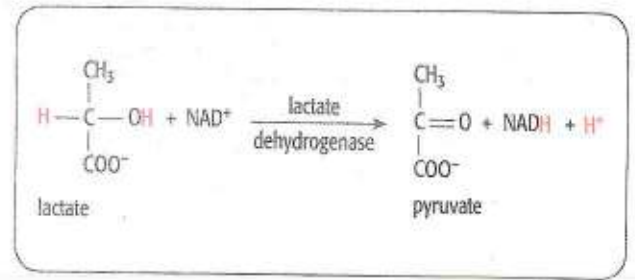
- سكر يدعى ريبوز منزوع الأكسجين (والذي يملك خاتماً خماسياً)
- مجموعة فسفات (متصلة بريبوز منزوع الأكسجين برابطة إستيرية فوسفورية)
- أساس حاوٍ على نتروجين (والذي توجد منه أربعة أنماط):
الأسس الحاوية على النتروجين (مع اختصاراتها):
• أدنين (A)
• غوانين (G)
• ثيمين (T)
• سيتوزين (C)

لكل من الأدنين والغوانين بنىة مستوية ذات خاتمين، أما الثيمين والسيتوزين فلهما بنىة مستوية بخاتم مفرد. تتألف جزيئة الـ DNA من حلزون مضاعف مؤلف من طاقين تثبتهما في مكانهما روابط هيدروجينية بين أزواج الأسس (الشكل 31.24).

التقاط الأساسيّة حول بنية الدنا DNA:

- لكل طاقٍ عمود فقريّ مؤلف من تعاقبٍ متناوبٍ لوحات السكر والفسفات؛ ويوجد هذا في الجزء الخارجيّ من البنية.
- يمتد الطاقان في اتجاهين متعاكسين نحو بعضهما البعض (فارن الموقعين 3 و 5 لوحات سكر الريبوز منزوع الأكسجين في السلسلتين في الشكل 31.24 b).
- يلتف الطاقان ليشكلا حلزوناً ثنائياً
- تقوم الأسس المحتوية على النتروجين بالربط بين الطاقين
- تتموضع الأسس بزوايا قائمة عمودية على المحور الطويل للحلزون (أكثر شبيهاً بكس قطع نقدية)
- ترتبط الأسس ببعضها بروابط هيدروجينية
- تشغل أزواج الأسس الفراغ بين العمودين الفقريين للطاقيين بحيث يغدو الحلزون نظاميّ الشكل. ولنقوم بذلك، تقرن الأسس مزدوجة بحيث:

- يقترن A دائماً مع B (مشكلين رابطتين هيدروجينيتين بينهما)
- يقترن G دائماً مع C (مشكلين ثلاث روابط هيدروجينية بينهما)



الشكل 29.24 يقوم NAD⁺ نيكوتيناميد أدنين دينكليوتيد nicotinamide adenine dinucleotide (dinucleotide) بوظيفة عامل مؤكسد عند انقلاب لاكتات إلى بيروفات pyruvate. تراكم اللاكتات في العضلات عندما تمارس التمارين الرياضية بوجود كمية محدودة من الأكسجين. تقوم بقلب اللاكتات إلى بيروفات عندما يكون لديها وارة وافرة من الأكسجين مرة أخرى.

في تفاعلات نقل الإلكترونات وأيونات الهيدروجين في حين ينخرط تيمم الإنزيم coenzyme-A A في نقل مجموعات CH₃CO⁻. يقدم انقلاب اللاكتات lactate (المنتجة أثناء التنفس اللاهوائي في العضلات) إلى البيروفات مثلاً عن دور الـ NAD⁺ كتميم إنزيم يدخل في تفاعلات الأكسدة والإرجاع (الشكل 29.24).

تحوّل تيممات الإنزيم بصورة طفيفة أثناء التفاعلات. إذ تنقلب إلى شكلها الأصلي بتفاعلات أخرى تجري في الخليّة. مثلاً ينقلب الـ NADH⁺ ليعود إلى NAD⁺ بتفاعلات أكسدة تحدث في مواضع أخرى في الخليّة.

6.24 الحموض النووية

تقوم الحموض النووية بدور رئيسي في تمرير المعلومات الوراثية من جيل إلى جيل آخر. تعين هذه المعلومات الوراثية بنية كل ما هو حي. التمثان الرئيسيّان للحموض النووية هما الحمض النووي الريبسي المنزوع الأكسجين (الدنا DNA) والحمض النووي الريبسي (الرنا RNA). تكتنف بنية الـ DNA كوداً وراثياً يحدّد التسلسل النوعي للحموض الأمينية لجميع البروتينات في الجسم. الـ DNA و RNA كلاهما متعدد نكليوتيدات، يُصطنعان ببلمرة تكافئية لوحات تدعى

النكليوتيدات.

بنية الدنا The structure of DNA

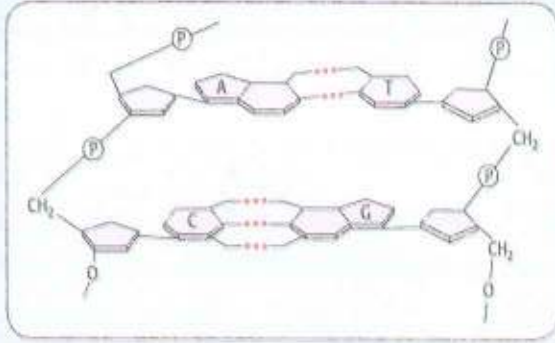
يمتلك الحمض النووي الريبسي المنزوع الأكسجين DNA وظيفتين مهمتين في المتعضيات الحية.

- يستطيع الـ DNA صنع نسخ ذاتية مما يمكن من مرور المعلومات الوراثية من جيل إلى جيل آخر.
- يتضّمّن الـ DNA تسلسلاً للأسس والذي يشكل كوداً وراثياً تستعمل في اصطناع البروتينات.

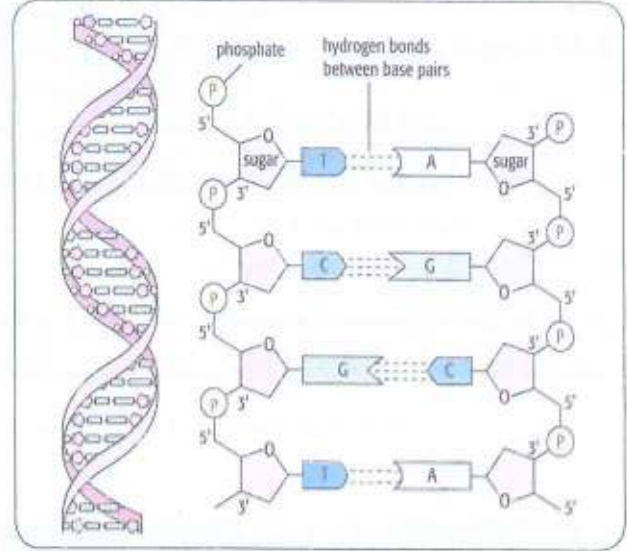
تتكوّن النكليوتيدات في الدنا DAN من ثلاثة مكونات (الشكل 30.24)، وهذه المكونات هي:

الحقيقة

يبين الشكل 32.24 الروابط الهيدروجينية بين أزواج الأسس في الـ DNA جريد من التفصيل. بإمكانك إدراك أن الروابط الهيدروجينية ليست نظامية كما يبدو في الشكل 31.24. في الواقع، أزواج الأسس في كل مفاق ليست بسوية واحدة مع بعضها البعض. وإنما هي مفتولة قليلاً خارج السوية. يمكن هذا الأمر حلزون الـ DNA من الالتواء بدلاً من أن يكون ذا بنية مستقيمة مشابهة للعصا.



الشكل 32.24 انبينة التفصيلية جزء من جزيئة الـ DNA. ونظهر الروابط الهيدروجينية بين أزواج الأسس.



الشكل 31.24 a. جزء من الحلزون المضاعف لـ DNA. b. بنية تمثيلية للخطوط العريضة لـ DNA. تبرز اقتران الأسس. قوّمت السلسلة (جعلت مستقيمة) لزيادة إيضاح ازدواج الأسس ببعضها.

ترتبط الأسس على أحد الطاقين دائماً بأسس محدّدة على الطاق الآخر. ونقول بأنها تشكّل أزواج أسس متممة. (ليس مطلوباً منك معرفة البنية التفصيلية للأسس. إذ يمكن تمثيلها بحجارة البناء (الطوب) كما في الشكل 31.24) يحافظ على ثبات بنية الـ DNA بواسطة

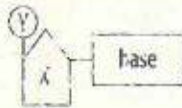
- * روابط هيدروجينية بين أزواج الأسس
- * القوى الجاذبة لـ فان ديرفالس بين كل زوج من الأسس والزوج الذي يليه.

الحقيقة

إنّ ما يقارب نصف المادة فقط في الصبغيات/الكروموزومات هي الـ DNA، أمّ الباقي فمكوّن من بروتينات تدعى هستونات histones. تحتوي الهستونات عدداً ضخماً من ثمالات الحموض الأمينية. واحدة تقريباً من كل أربع ثمالات هي إمّا الليرين ysrine أو الأرجينين arginine. يمكن أن تساعد ثمالات الحموض الأمينية الفاعلية ذات الشحنة الموجبة في التغلب على التنافرات repulsions بين مجموعات الفسففات المشحونة سلبياً في العمود الفقري لـ الـ DNA. تلنّف في الصبغيات حلزونات الـ DNA المضاعفة حول لبّ مكوّن من الهستونات لتتشكّل مجموعها حلزوناً قائفاً superhelix.

اختبر معلوماتك

7. يمثّل الشكل أدناه الوحدة أنتيمائية الأساسية التي يتشكّل منها الـ DNA



- سمّ كل من:
 - كامل الوحدة
 - X
 - Y
- سمّ الأسس الأربعة الحاوية، النروجين والموجودة في الـ DNA
 - مثلاً الأسس الحاوية على النروجين بـ B، والسكاكر بـ S، ومجموعات الفسففات بـ P، بيّن كيف لهذه المكونات أن ترتبط ببعضها البعض في مسافة قصيرة من الـ DNA المضاعف الطاق. استعمل الخطوط الكاملة (—) لبيان الروابط التشاركية، والنقاط (.....) لإظهار الروابط الهيدروجينية.

b. كيف يختلف العمودان الفقريان في الـ DNA عن بعضهما؟

ii. اشرح كيف يمكن إظهار هذا الاختلاف في مخطّط الـ DNA.

يحتوي كل طاق جديد تسلسلاً من الأسس متقماً للطاق الأصلي. وبالتالي إذا كان ترتيب الأسس في جزء من الطاق الأصلي على النحو:

—ATGCCGTTAAGT—

فإن التسلسل المتقم على الطاق الجديد سيكون

—TACGGCAATTCA—

الحزونان المضاعفان المتشكلمان متطابقان. يحتوي كل حلزون طاقاً من الدنا القديم وطاقاً مصنعاً حديثاً. وهذا ما يدعى بالتناسخ نصف المحافظ (الشكل 34.24).

الحقيقة

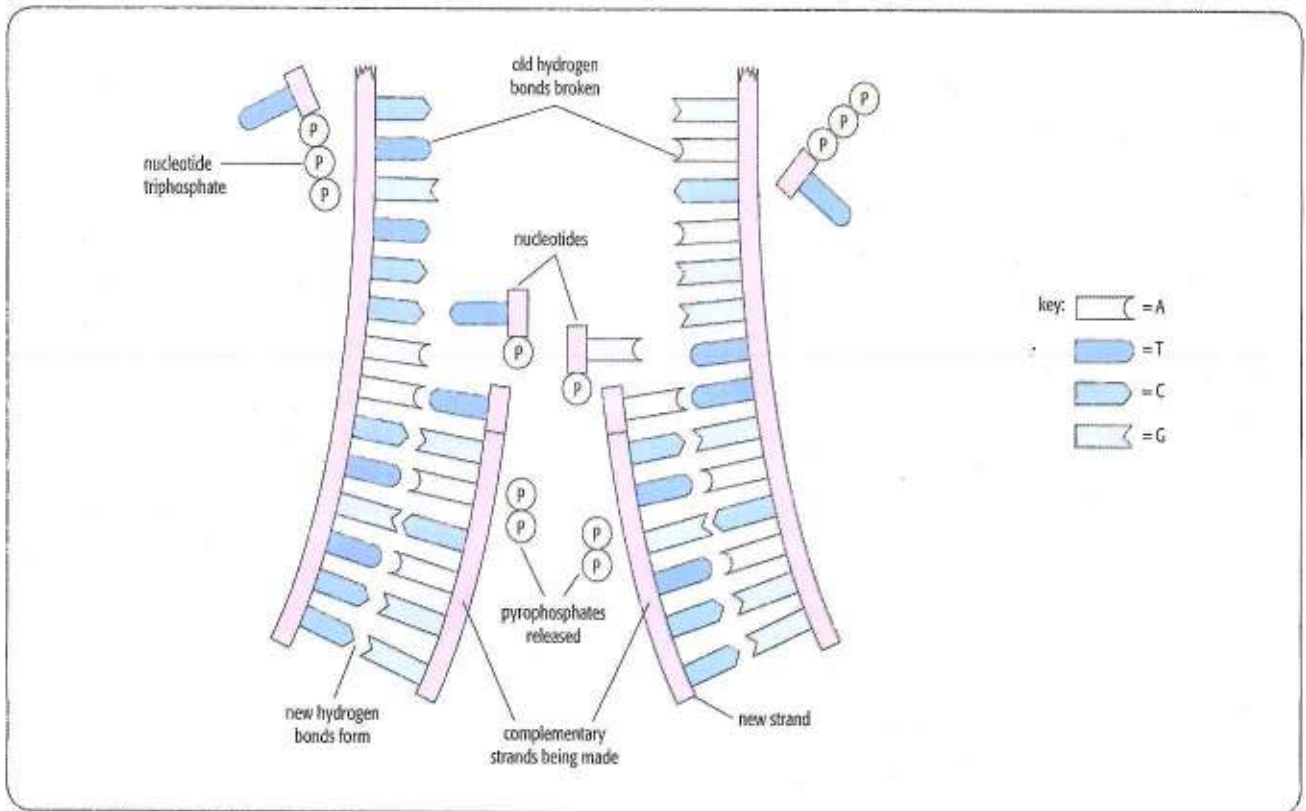
يكتنف تناسخ الدنا إنزيمات عديدة. تستطيع الدنا بوليميراز اصطناع هيكل دنا متقم بالاتجاه 5' إلى 3' فقط. وبما أن طاق الدنا في اتجاهين متعاكسين، ينبغي استعمال إنزيمات مختلفة لاصطناع الطاق المتقم الذي يسير بالاتجاه 3' إلى 5'. ويتم ذلك في قطاعات قصيرة متعددة تعمل بالاتجاه المعاكس (نحو الورا). يتم ربط هذه القطاعات القصيرة مع بعضها البعض لاحقاً باستعمال إنزيم الدنا ليغاز DNA ligase.

كيف يتناسخ الدنا

يحتوي الصيغيات في نواة الخلية على الدنا DNA. الدنا في كل خلية تقريباً من خلايا أجسامنا متطابق/متماثل. عندما تنقسم خلية ما، تتطلبان كلتا الخليتين الجديدتين نسخة كاملة من هذا الدنا لأن الدنا يحتوي على المعلومات اللازمة لفعاليات الخلية جميعها. تقدم المعلومات بتسلسل الأسس في الدنا. تدعى عملية نسخ الدنا أثناء انقسام الخلية بالتناسخ.

التناسخ عملية معقدة تتطلب عدداً من الإنزيمات المختلفة والمكونات الأخرى. يمثل الشكل 33.24 نموذجاً مبسطاً للتناسخ.

- تنكسر الروابط الهيدروجينية وروابط فان درفالز بين أزواج الأسس في جزء من جزيئة الدنا.
- ينفك هذا الجزء من الحلزون المضاعف.
- تخضر نكليوتيدات ثلاثية الفوسفات واحدة تلو الأخرى إلى الجزء المنفصل من السلسلة.
- تخضر الإنزيمات تفاعل البلمرة. تنقلب النكليوتيدات الثلاثية الفوسفات خلال هذه العملية إلى نكليوتيدات (وبيروفوسفات). تزود/تقترن النكليوتيدات مع الأسس المتقمة على الطاق الأصلي. الدنا بوليميراز أحد الإنزيمات المتضمنة في هذا التفاعل.



الشكل 33.24 طاق من الدنا يقوم بوظيفة مرصاف للتناسخ

بنية الرنا

المحور النويّة الريبوسية (RNA) هي متعددات نكليوتيدات تدخل في اصطناع البروتينات. هناك ثلاثة أشكال رئيسية للرنا.

• **الرنا المرسل (mRNA):** وهو يُنسخ من تسلسل الدنا (ارجع إلى القسم 7.24). يحتوي الرنا المرسل mRNA تسلسلاً للأسس التي ترمز لسلسلة متعدد ببتيد معينة في بروتين ما.

• **الرنا الناقل (tRNA):** تحمل كلّ جزيئة رنا ناقل tRNA حمضاً أمينياً نوعياً إلى الريباسات (الريبوسومات) حيث يتمّ اصطناع البروتينات.

• **الرنا الريباسي RNA (rRNA):** يشكّل الرنا الريباسي جزءاً من بنية الريبوسومات. يربط الرنا الريباسي البروتينات الريباسية والتي تلعب دوراً في التفاعلات المتنوعة على الريباسات وتساعد في ارتباط الـ mRNA.

هناك ثلاثة اختلافات بنيوية جوهريّة بين الـ RNA والـ DNA. السكّر في الـ RNA هو الريبوز (وفي الدنا الريبوز هو الريبوز المنزوع الأكسجين).

• في الرنا، يحلّ اليوراسيل uracil (U) محلّ الثيمين thymine كأساس. يمتلك اليوراسيل حلقة مستوية مفردة ويشكّل أزواج أسيس متقمة بالاشتراك مع الأدينين.

• معظم جزيئات الرنا مفردة الطاق (ليست مضاعفة الطاق كما في الدنا).

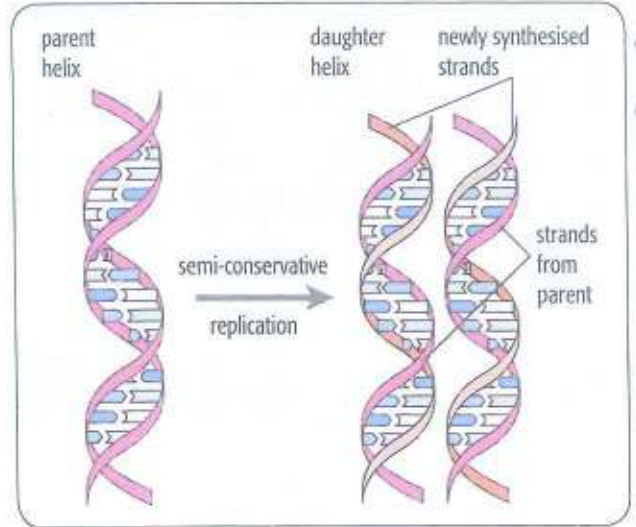
الحقيقة

الرنا في معظم العضويات مفرد الطاق. غير أنّ مجموعة من الفيروسات تدعى القُيُورُوسَات الرِّيُويَّة (القُيُورُوسَات التَّنْفِيسِيَّة المَقْوِيَّة) اكتشفت أنّها تحتوي رنا مضاعف الطاق. عُزلت هذه الفيروسات من رئات وفصباتٍ هوائية بشرية.

شكل جزيئة الرنا معقد. مثلاً يملك tRNA «بنيةً بشكل ورقة البرسيم clover leaf structure» والذي ينطوي للخلف على ذاته ليشكل أنشوطات/عري loops، يتمّ تثبيت البنية بروابط هيدروجينية (الشكل 35.24). لـ rRNA بنية متعددة الأنشوطات/العري والتي تثبتها أيضاً روابط هيدروجينية.

اختبر معلوماتك

10. اذكر ثلاث طرق تختلف بها بنية الرنا RNA عن بنية الدنا DNA.
- b. اشرح بنية الـ tRNA.
- c. صف دور الـ rRNA في اصطناع البروتينات.



الشكل 34.24 التناسخ نصف المحافظ

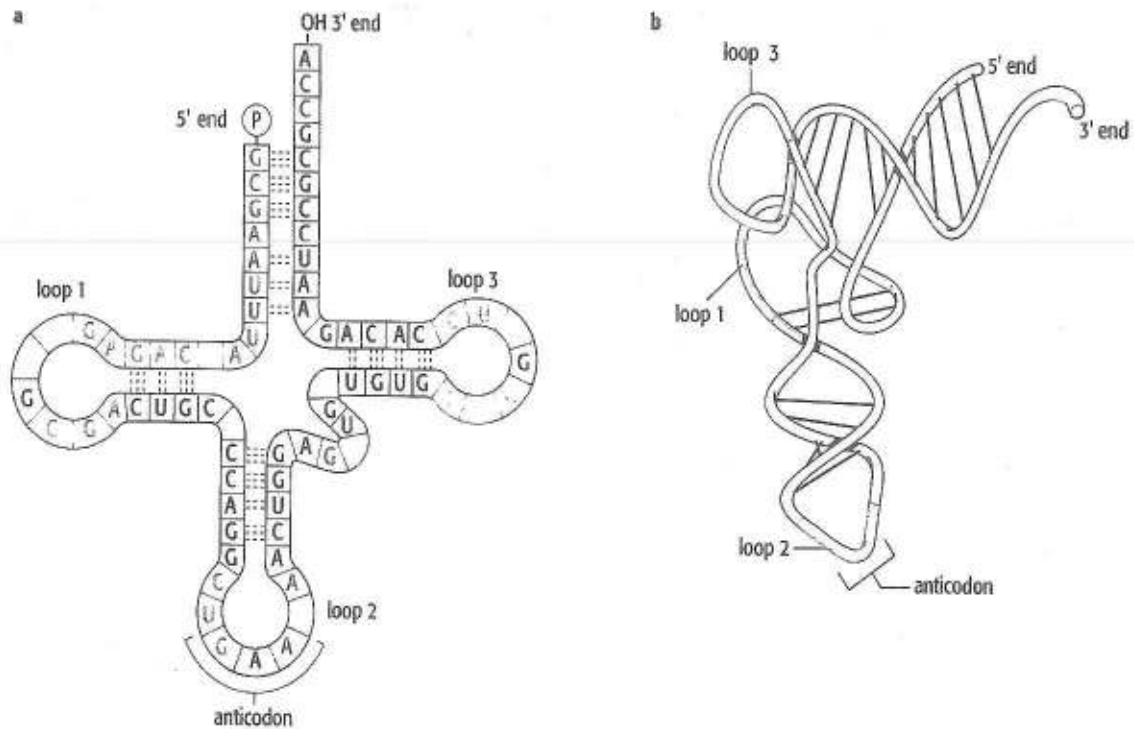
اختبر معلوماتك

9. أعطى تحليل الأسس في عينة من الدنا للمضاعف الطاق النتيجة الجزئية التالية: أدنين 23% مول وغوانين 27% مول. ماذا تتوقع أن تظهر نتيجة باقي التحليل؟ اشرح إجابتك.
- b. ما الدور الذي تلعبه الروابط الهيدروجينية في التناسخ الصحيح للدنا؟
- c. يُنسخ الدنا بصورة نصف محافظة. اشرح المعنى لـ «نصف محافظ».
- d. تسلسل الأسس في جزء من 5' إلى 3' للطاق

الوالدي للدنا هو:

—TAGAAAGCTCAG—

ما تسلسل الدنا في الجزء الموافق من الطاق الجديد المصنع أثناء التناسخ؟



الشكل 35.24 بنية ورقة البرسيم لجزيئات الـ tRNA

عملية نسخ الرسالة من الدنا

يحتوي الدنا عبر تسلسل أسسه التعليمات اللازمة لاصطناع البروتينات. كيف يقوم تسلسل أسس على طول طاق الدنا إلى تسلسل صحيح من الحموض الأمينية في بروتين ما؟ المرحلة الأولى في هذا التسلسل هي اصطناع الرنا المرسال mRNA باستعمال طاق من الدنا كمرصاف. استعمال طاق الدنا «كمرصاف» يعني أن تسلسل نكليوتيدات الرنا المرسال متقمة لتسلسل في الدنا. تدعى هذه العملية **بالنسخ** (والتي تعني «الكتابة العابرة»).

في النسخ:

- ينفك جزء من حلزون الدنا المضاعف
- تصنع نسخة RNA عن الجين على الطاق المرصاف من الدنا باستعمال نكليوتيدات مناسبة وإنزماً يدعى رنا بوليميراز (الشكل 37.24).
- ينتشر الرنا المرسال mRNA مبتعداً عن الدنا ويعود الدنا لتشكيل حلزون مضاعف مرة ثانية.

لاحظ:

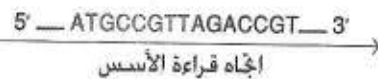
- الأساس U في الرنا المرسال mRNA متقمة للأساس A في الدنا.
- يُصنَّع الـ mRNA على واحد فقط من طاقي الدنا (وهو الطاق المرصاف)

7.24 اصطناع البروتينات

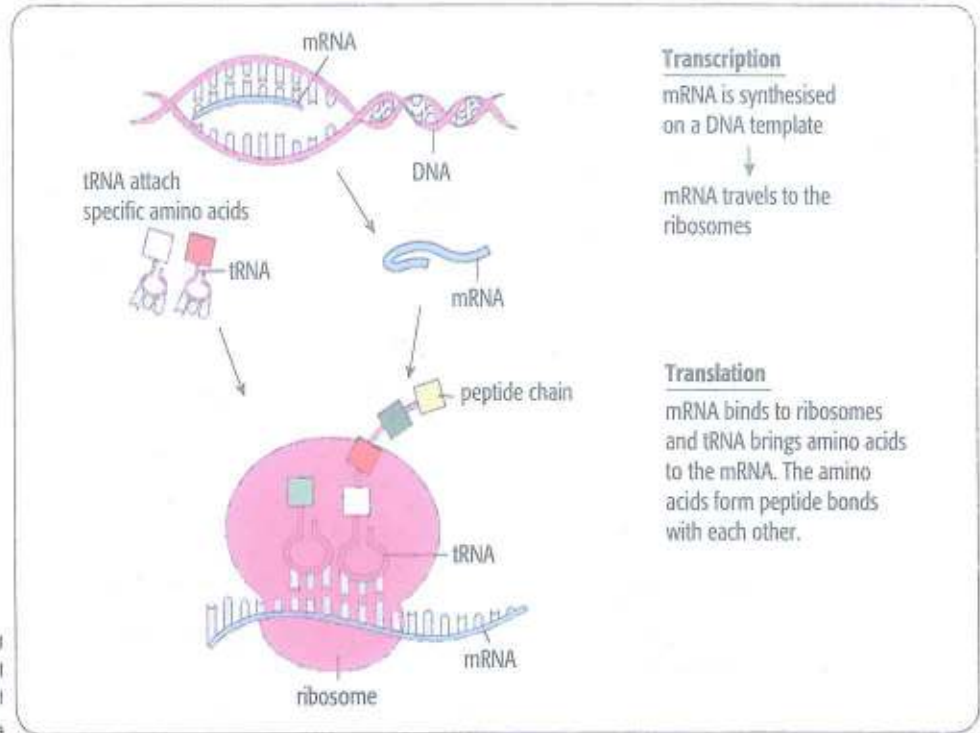
لمحة عامة عن اصطناع البروتينات

يحمل التسلسل الكامل للأسس في الدنا كوداً لاصطناع جميع البروتينات والحموض النووية في أجسامنا. هناك مناطق في الدنا أيضاً (وتدعى سقَط الدنا) والتي يبدو أن لا وظيفة لها. يدعى تسلسل الأسس الذي يرمز لسلسلة متعددة ببتيد أو بروتين محدد بـ **المورثة أو الجين**.

للجينات المختلفة تسلسلات مختلفة من الأسس وبالتالي فهي سترمز لبروتينات مختلفة. يُكتب تسلسل الأسس المكوّن لمورثة بالأجاء 5' إلى 3' (انظر إلى الشكل 31.24). مثلاً:



اصطناع البروتينات عملية معقدة. ويبين الشكل 36.24 ملخصاً للعملية.



الشكل 36.24 يتضمن اصطناع البروتينات عملية نسخ الكود الوراثي إلى الرنا المرسال mRNA ومن ثم ترجمة الرسالة لتشكيل البروتينات

فسيكون التسلسل المتقم على الرنا المرسال
5'—GGCAAUUCAAUG—3'

الرموز/الكود الجيني

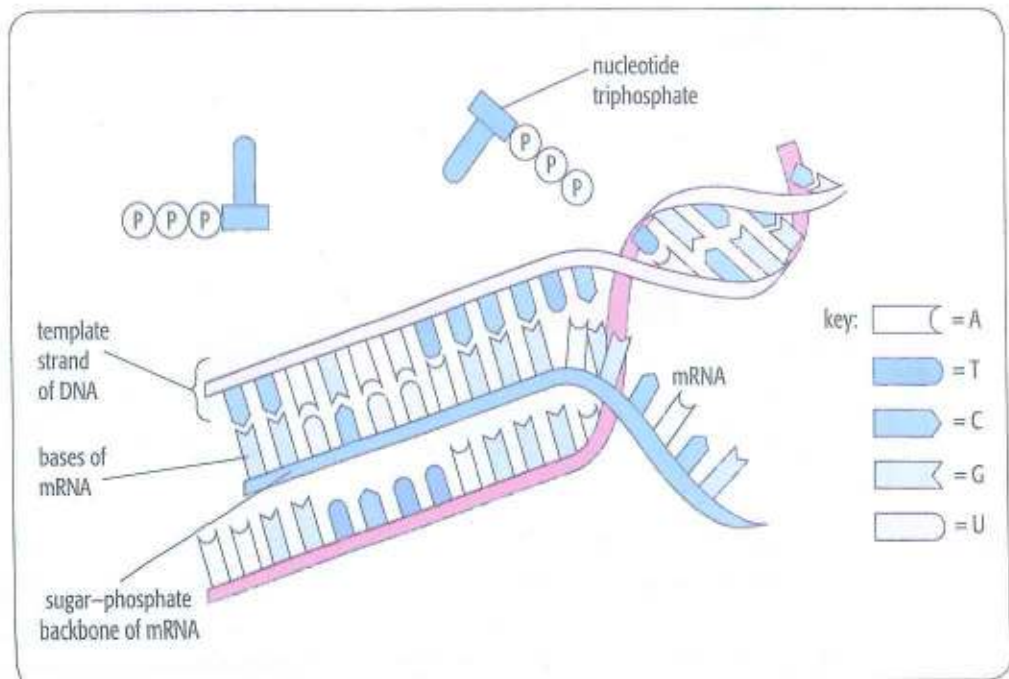
يحدّد تسلسل الأسس على جزيئة الرنا المرسال mRNA المتقم لتسلسل الأسس في قطاع ما من الدنا نوعيّة تسلسل الحموض الأمينية في البروتين الذي سيصار إلى اصطناعه.

* يُصطنع الرنا المرسال من النهاية 5' باتجاه النهاية 3' (وهذا أيضاً الاتجاه الذي بموجبه تترجم الرسالة لاحقاً على الريباسات)

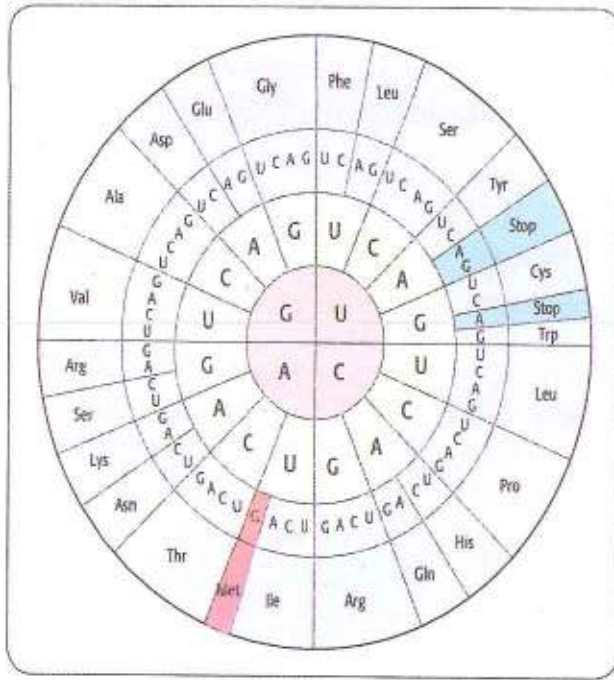
* ينفك جزء صغير من الدنا فقط.

نسخة الرنا المرسال متقمة لجزء الدنا (المورثة أو الجين) الذي اشتقت منه. إذا كان ترتيب الأسس في جزء من الطاق المرصاف للدنا على النحو التالي

—CCGTTAAGTTAC—



الشكل 37.24 مخطّط لعملية النسخ



الشكل 38.24 الكود الجيني

على الرنا المرسال mRNA سيؤدي إلى إدخال الحمض الأميني تريوفان إلى البروتين لدى اصطفاعه. وباستعمال «الدولاب» ذاته المبين في الشكل 39.24 b. يمكنك إدراك أنّ للأرجينين (Arg) أكثر من رامزة ممكنة. يمكن أن تبدأ الرامزة بـ A (في المركز) وترمز كلنا الرامزين AGG وAGA للأرجينين. كما يمكن لرامزة الأرجينين أن تبدأ بـ C (في المركز). إذا أمعنت النظر في الخطوط فسيكون بإمكانك أن ترى أنّ هناك أربع رامزات محتملة للأرجينين تبدأ بـ C وهي CGC، CGU و CGA و CGU.

تدعى الآلية التي يحدّد بموجبها تسلسل أسس الرنا المرسال mRNA تسلسل الحموض الأمينية بما يعرف **بالكود الجيني** (الرمز الجيني).

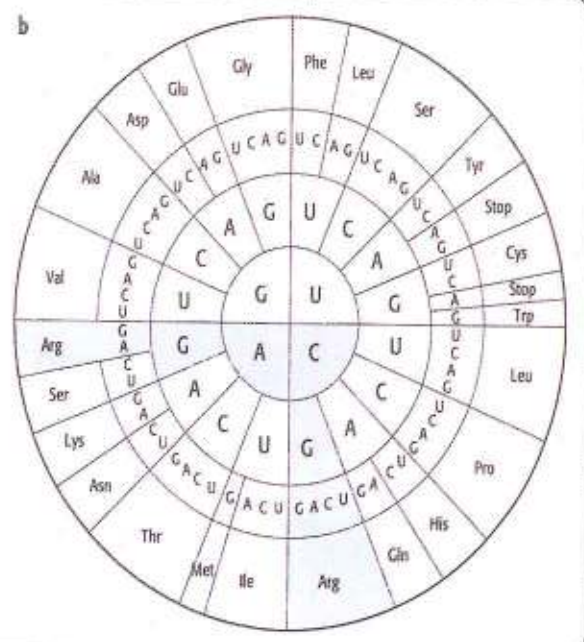
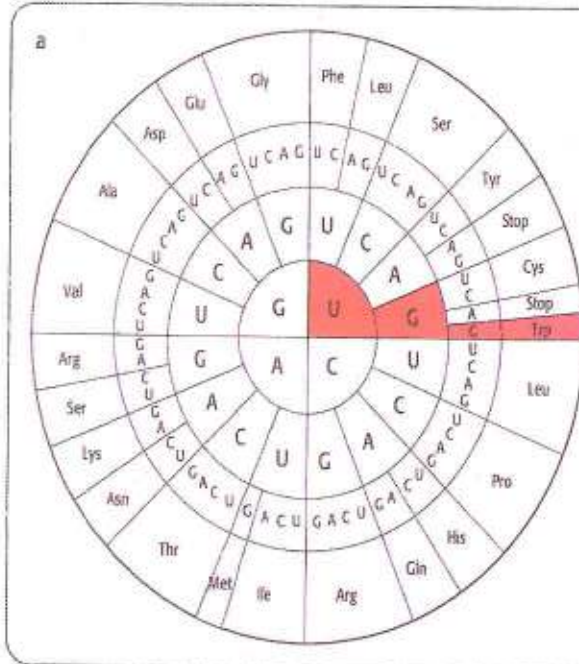
النقاط الرئيسية حول الكود (الرمز) هي:

- يرمز تسلسل مكون من ثلاثة أسس (ثلاثية) لحمض أميني نوعي، مثلاً يرمز CCA لـ البرولين proline، ويرمز GCA لـ ألانين.
- تسمى المجموعة المكوّنة من أسس متعاقبة بالرامزة.
- الترميز مستمر. أي أنّ كل رامزة تلي مباشرة الرامزة التي تسبقها؛ مثلاً:

--- CCA GCA UUU CAU ---
Pro Ala Phe His رامزة لـ

- يحدّد تسلسل الرامزات الثلاثية triplet codons الترتيب الذي ترتبط وفقه الحموض الأمينية ببعضها البعض في سلسلة متعدد الببتيد.
- معظم الحموض الأمينية ترمزها أكثر من رامزة؛ مثلاً، يمكن أن تكون رامزة التيروزين tyrosine إما UAU أو UAC.
- يُقرأ تسلسل الرامزات في الاتجاه 5' إلى 3'.
- تسلسل الأسس في الرنا المرسال mRNA متّقمّ لتسلسل الأسس في الدنا DNA.

يبين الشكل 38.24 رامزات الحموض الأمينية العشرين الموجودة في البروتينات. لاحظ أنّ الرامزة تُقرأ من المركز باتجاه الخارج (أي من 5' إلى 3'). باستخدام تريوفان (Trp) كمثال (الشكل 39.24 a). فإنّ بإمكاننا إدراك أنّ UGG هي الرامزة لـ تريوفان. وهذا يعني بأنّ تسلسل الأسس UGG



الشكل 39.24 a قراءة رامزة تريوفان (Trp). b قراءة رامزة الأرجينين (Arg)

اختبر معلوماتك

11. استعمل مخطط الدولاب المبين في الشكل 39.28 لتكتب جميع الروامز الممكنة للحموض الأمينية التالية.

a Phe	c Lys
b Pro	d Ile

جميع سلاسل متعددات الببتيد طولٌ محدد. لذلك، يجب أن يكون هناك رامزة للحمض الأميني الأول في السلسلة (نهاية الطرف N)، إشارة البدء هذه في النهاية 5' توفرها الرامزة AUG المرمزة للميثيونين. على الرغم من أن الميثيونين سيكون الحمض الأميني في النهاية N لدى بدء اصطناع سلسلة متعدد الببتيد، فإنه يزال لاحقاً من بروتينات محددة. تؤمن إشارة البدء قراءة الرامزة الثلاثية في مجموعات صحيحة من الثلاثيات. هناك أيضاً روامز عديدة للحمض الأميني الأخير في السلسلة لإظهار أن جميع متعدد الببتيد قد اكتمل. مثلاً، UAG هو رامزة توقف.

الحقيقة

حتوي بعض النباتات حموضاً أمينية سامة لباقي الكائنات. خاكي هذه الحموض الأمينية بعض تفاعلات الحموض الأمينية الطبيعية للبروتينات. وبالتالي فإن الإنزيمات التي توصل الحموض الأمينية بـ tRNA في هذه النباتات تملك مواقع فعالة قادرة على التمييز بين الحموض الأمينية الطبيعية للبروتينات وتلك السامة التي تتظاهر بذلك. لو لم تكن قادرة على التمييز بين النمطين، فسيكون ممكناً اصطناع بروتينات تمتلك بنية ثالثة متحوّرة ذات فعالية أقل أو عدمية الفعالية.



الشكل 40.24 تحتوي شجرة اللهب (Delonix regia) التي توجد في الهند وأفريقيا الاستوائية حموضاً أمينياً ساماً (حمض أزينيدين-2-كاربوكسيليك (azetidine-2-carboxylic acid) والمشباه في بنيته للبرولين. يملك الإنزيم الذي يُلحق البرولين بـ tRNA موقعاً فعالاً معدلاً بحيث يسمح للبرولين وليس لحمض أزينيدين-2-كاربوكسيليك أن يُلحق بـ tRNA.

ترجمة الرسالة على الريباسات

تنجّص البروتينات من الحموض الأمينية على الريباسات. تترجم هنا الروامز الموجودة على الرنا المرسال إلى تسلسل الحموض الأمينية لتعددات الببتيد بمساعدة من جزيئات الرنا الناقل tRNA.

قبل وصولها إلى الريباسات، تربط جزيئات tRNA الحموض الأمينية الفردية بمساعدة إنزيمات نوعية لحموض أمينية معينة وجزيئات tRNA.

تشكل جزيئة tRNA وصلةً إستيرية مع حمض أميني نوعي في إحدى النهايتين. تملك النهاية الأخرى من tRNA مجموعة من ثلاثة أسس تدعى «مقابلة الرامزة» (أنظر للشكل 35.24). تكون الأسس في «مقابلة الرامزة» متقمة للروامز النوعية على الرنا المرسال mRNA. وبالتالي إن كانت الرامزة على mRNA هي ACG (Thr)، فإن «مقابلة الرامزة» على tRNA هي UGC. يرتبط الرنا الناقل tRNA ذي «مقابلة الرامزة» UGC بجزيئة ثريونين threonine على إحدى النهايتين. هذا يعني بأنه حيثما كانت الرامزة على الرنا الناقل هي ACG، فسيكون الحمض الأميني المضاف إلى البروتين هو دائماً ثريونين.

تنضمّن الترجمة من الروامز الثلاثية على mRNA وصولاً إلى اصطناع سلسلة متعدد ببتيد مكتملة ثلاث خطوات: الابتداء، والإستطالة، والإنهاء (الشكل 41.24).

الابتداء

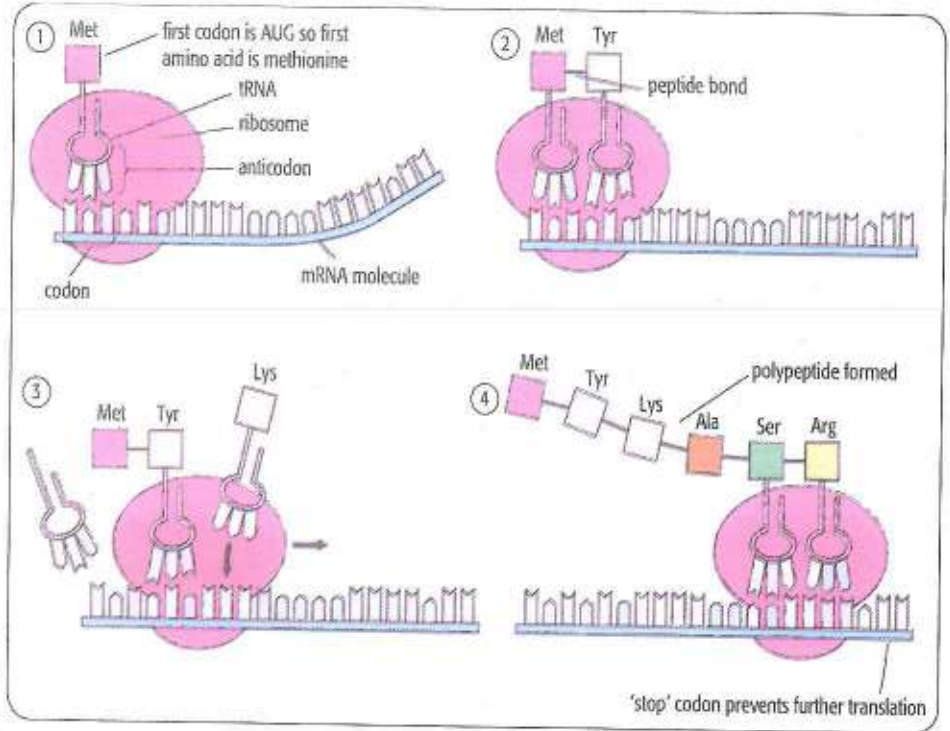
- ترتبط رامزة البدء (AUG) إلى الريباسة.
- يقترن الـ tRNA الذي يحمل «مقابلة الرامزة» الصحيحة مع رامزة البدء على mRNA.

الإستطالة

- يجلب المزيد من جزيئات tRNA مع حموضها الأمينية إلى الريباسات، ترتبط كل «مقابلة الرامزة» إلى الرامزة الصحيحة على mRNA في التسلسل الصحيح 5' إلى 3'.
- مع تحرك الريباسة على طول mRNA، تُكسر الرابطة بين tRNA والحمض الأميني ويُربط الحمض الأميني الجديد بوصلة بببتيدية إلى سلسلة متعدد الببتيد المتنامية (الشكل 42.24).

الإنهاء

عند الوصول إلى رامزة التوقف على جزيئة الـ mRNA، يفصل الـ mRNA نفسه من الريباسة وتتطوى السلسلة الببتيدية تلقائياً.



الشكل 41.24 عملية الترجمة. تمثل المرحلة 1 الابتدائية وتمثل المرحلتان 2 و3 الإستطالة وتمثل المرحلة 4 الإنهاء.

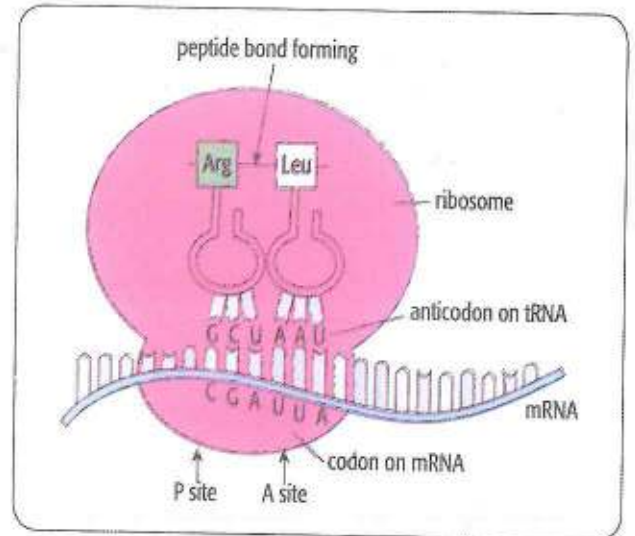
مترجمة في مكان ما ضمن شذفة الـ mRNA ذات تسلسل الأسس الجيني أدناه.

5' _GUUACUCUGCUGCGGAAGGAGCCGUAC_ 3'

i. استعمل الشكل 28.39 لتعرف الرواميز في شذفة الـ mRNA التي ترمز للحموض الأمينية المسماة.

ii. استعمل شذفة الـ mRNA والشكل 39.24 لتعرف الحمضين الأميين R وQ في شذفة الببتيد.

iii. قدم تسلسل الأسس الذي يوافق رامزة تيروزين في الدنا DNA والتي منها يُسخ الـ RNA. مبيّن اتجاه الأسس في طاق الدنا.



الشكل 42.24 اقتران الأسس المترجمة على الريباسة. لاحظ أن هناك موقعين على الريباسة. أحدهما حيث يرتبط tRNA القادم والآخر حيث تستطيل السلسلة الببتيدية.

- c. لماذا من المهم وجود رامزة «توقف» stop في الرنا الرسال mRNA؟
- d. اشرح كيفية ترجمة الروامز الموجودة على mRNA إلى تسلسل الحموض الأمينية في سلسلة متعدد الببتيد.

اختبر معلوماتك

12. اخص دور mRNA و tRNA في اصطناع البروتينات.

b. الشذفة الببتيدية peptide fragment
—Tyr—Ser—Ala—Ala—Glu—Gly—Q—R—

أما في حال حُذفت الـ A الثانية، فعندها سيكون الدنا

—ATC GCT AGC ATG—

وسيكود الرنا الجديد

—UAG CGA UCG UAC—

والذي يرمز لـ

Stop Arg Ser Tyr

قد ينجم عن تبدلات أو حذف الأسس في الدنا بشكل عام حالات مرضية مثل فقر الدم المنجلي أو التليف الكيسي.

اختبر معلوماتك

13. اشرح لماذا يقوم التسلسل

—AGC ATG ATC ACT— في الطاق المرصاف للدنا

الذي ينج الرنا بالترميز لـ SerTyr stop stop

ii. استعمل المعلومات في الجزء a لتعيين التسلسل

الممكن للأسس على مقابلات الرؤا لـ Ser-tRNA

و Tyr-tRNA. استعمل الشكل 39.24 لمساعدتك.

b. استعمل المعلومات الواردة في الشكل 39.24

لاقتراح تسلسل الحموض الأمينية الموافقة

للتسلسل التالي من الأسس في الدنا والذي

يشكل الطاق المرصاف لـ mRNA.

—TACTGCTTTAAGCCTATG—

c. تبدلت الـ T الأخيرة في تسلسل الدنا في الجزء

b إلى C

i. ما التأثير الذي سيكون لهذا الاستبدال في

تسلسل الحموض الأمينية المرمز لها؟

ii. ماذا ندعو تغييراً مثل هذا عندما يحدث في

الطبيعة؟

فقر الدم المنجلي

تكون خلايا الدم الحمر لمريض مصاب بفقر الدم المنجلي ذات شكل هلالى بدل الشكل القرصى الطبيعي. لا تستطيع الخلايا المنجلية أن تلتوي بالسهولة ذاتها التي تمتاز بها كريات الدم الحمر الطبيعية بحيث تتمكن من العبور عبر الأوعية الدموية الصغيرة.

تغلق الأوعية الدموية الصغيرة ويمكن أن يتناقص نقل الأكسجين إلى أعضاء متنوعة، الأمر الذي قد يؤدي

8.24 الطفرات الجينية

الطفرة تبدل في تسلسل الدنا الأصلي. يمكن أن تنشأ الطفرات بصورة طبيعية نتيجة أخطاء في انتساخ الدنا. وتصحح هذه بشكل عام بواسطة آلية خاصة بالخلية. يمكن أن تنجم الطفرات أيضاً نتيجة التعرض لكيماويات معينة (مثلاً بعض الأصبغة والكيماويات العضوية مثل البنزين والكيماويات في دخان السجائر). يمكن أن تتسبب بها أيضاً الضوء فوق البنفسجي، والأشعة السينية، وأشعة غاما، وإشعاعات ألفا وبيتا.

نظراً لأن الدنا هو المرصاف لـ mRNA الذي يحمل المعلومات حول البنية الأولية لأي بروتين، ستؤدي تبدلات تسلسل الأسس في الـ DNA إلى تبدل في البنية الأولية للبروتين.

توضيح الطفرات الجينية

في بعض الحالات تكون التغيرات الحاصلة في الدنا ضئيلة للغاية. تبدل وحيد في أساس (مثلاً C إلى T) ليس بالأمر غير الشائع ولن يتسبب دائماً بحدوث تغير في بنية البروتين ووظيفته. وحقيقة فوجود أكثر من رامزة واحدة للعديد من الحموض الأمينية هو أمر مفيد. فعند حدوث طفرة ويتبدل أحد الأسس، فلا يبقى الاحتمال قائماً بأن يضاف الحمض الأميني الصحيح ضمن البروتين. مثلاً إذا تم تغير UCU إلى UCG، فسبقى السيرين الحمض الأميني الذي سيضم إلى مكانه الصحيح في سلسلة متعدد الببتيد.

إذا نجم عن التغير إدراج حمض أميني مختلف في البروتين فلا تزال ثمة فرصة بأن يكون التأثير طفيفاً. ستتغير بنية البروتين ووظيفته فقط إن تبدل حمض أميني ضروري لوظيفة البروتين: مثلاً أن يكون الحمض الأميني في الموقع الفعّال للإنزيم، على التقيض، فالطفرات التي ينجم عنها تغير في رامزة التوقف أو البدء أكثر خطورة. إذ يمكن ألا ينجم بروتين ذو أهمية بالغة أو يمكن أن يتبدل هذا البروتين بحيث لا يستطيع القيام بوظيفته بصورة ملائمة.

بشكل حذف أساس مسألة أشد خطورة. إذ أنه يغير الطريقة التي تنم وفقها قراءة الرسالة وتنتج تسلسلاً مختلفاً من الحموض الأمينية في سلسلة البروتين. مثلاً، إذا كان التسلسل الصحيح في الدنا هو

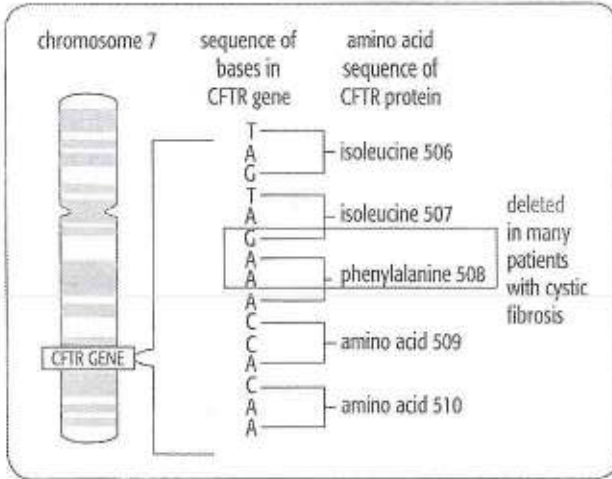
— ATA CGC TAG CAT G—

فسيكود الرنا بالتالي كما يلي

— UAU GCG AUC GUA C—

والذي يرمز لـ

Tyr Ala Ile Val...



الشكل 44.24 موقع الطفرة الأكثر شيوعاً المسببة للتليف الكيسي.

الحمض الأميني ذي الرقم 508 في بنية البروتين (الشكل 44.24).

- وبالتالي فإن بروتين CFTR مفقود أو، إن وجد، لا يعمل بطريقة ملائمة.
- يستمر ضخ أيونات الكلور Cl^- إلى داخل الخلايا ولكن بدون أن تُضخ إلى خارجها.
- يؤدي هذا إلى تراكم تراكيز أيونات Cl^- في الخلايا.
- يتحرك الماء إلى داخل الخلايا بالتناضح أو يحاول أن يعادل تراكيزه داخل الخلايا وخارجها.
- وبالمحصلة، يصبح المخاط الموجود خارج الخلية ثخيناً ودبقاً.

تعديل بنية البروتين

البنية الثلاثية لإنزيم ما حاسمة في تحديد فعاليته. ترتبط العديد من الأمراض مثل مرض Creutzfeldt-Jacobs بظي غير صحيح لبروتين معين. يؤدي فشل البروتينات في الطي بصورة صحيحة إلى تشكّل بروتينات سامة (اختصاراً) لخمج بروتيني. أجزء الكثير من العمل في الوقت الحاضر في محاولة تحويل دنا هذه البروتينات وإنتاج بروتينات «جديدة» ذات بنية ثلاثية محسنة. «حسنت» العديد من البروتينات عن طريق تعديل الدنا.

أدى الطلب المتزايد على الوقود الحيوي للسيارات إلى بروز مثال ناجح لصنع إنزيم «جديد» استجابةً. يمكن تصنيع الوقود الحيوي من النباتات الأخشاب. غير أن المادة الخشبية (الليغنين) تمنع الاستخلاص السهل للمواد من خلايا النباتات. قام علماء من الولايات المتحدة الأمريكية بتعديل دنا النباتات لتنتج إنزماً معدلاً ينقص كمية الليغنين في النبات، يجعل هذا

إلى ألوم شديد وأذية للأعضاء. ينشأ المرض من طفرة مفردة في الدنا المرمز لسلسلة متعدد الببتيد β في الهيموغلوبين. يتبدل حمض أميني واحد في الموقع السادس من سلسلة متعدد الببتيد.

سلسلة β الطبيعية Val His Leu Thr Pro Glu Glu
سلسلة β منجلية الخلايا Val His Leu Thr Pro Val Glu
يلتصق الهيموغلوبين الشاذ مع بعضه البعض ليشكّل عصبّات داخل خلايا الدم الحمر والتي تصبح ذات شكل منجلي.

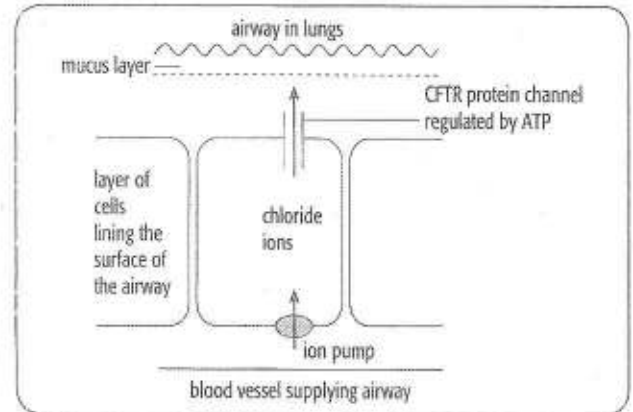
التليف الكيسي Cystic fibrosis

التليف الكيسي حالة مرضية تؤثر على الرئتين والبنكرياس والقعد اللعابية. ينتج فيه مخاط ثخين ببق بدلاً عن القوام السائل المائي الطبيعي للمخاط الأني من الخلية. يوقف المخاط الثخين الإنزيمات الهاضمة المنتجة من البنكرياس وصولاً إلى الجهاز الهضمي، وبهذا لا تمتص المغذيات ولا تصل إلى مجرى الدم.

• يسدّ المخاط السميك الرئتين، فيصبح من يعاني من المرض (وعلى الأخص الأطفال بسناً مبكراً) أكثر عرضة للإصابة بعداوى/أخماج الصدر.

في الخلايا السليمة هناك بروتين (يدعى CFTR) في غشاء الخلية يتحكّم بحركة أيونات الكلور Cl^- إلى داخل الخلية وخارجها. في الخلية الطبيعية، تُضخّ أيونات الكلور Cl^- إلى داخل الخلايا من الدم وتضخ إلى خارج الخلايا عبر قنوات بروتينية في غشاء الخلية. وهذا جزء من عملية للحفاظ على طبقة مناسبة من المخاط المائي على سطح الخلايا. في المرضى المصابين بالتليف الكيسي:

- هناك جين طافر لبروتين CFTR يفتقر تسلسله لثلاثة أسس محذوفة، وهذه الأسس ترمز بصورة طبيعية للفينيل ألانين (Phe).



الشكل 43.24 حركة الأيونات عبر غشاء الخلية في الرئتين

في الحيوانات، تتأثر هذه الطاقة من أكسدة الطعام وعلى الأخص الكربوهيدرات والدهن. تدعى هذه العملية بالتنفس. يلزم الأكسجين للأكسدة التامة للطعام إلى ثاني أكسيد الكربون والماء.

السبيل الاستقلابي للأكسدة معقد. يحدث الجزء الأول في هولى الخلية. يتضمن الجزء الثاني، وهو الأكثر أهمية، سلسلة من تفاعلات الأكسدة والإرجاع والتي تحدث في الميتوكوندريا. يصطنع نكليوتيد ثلاثي الفوسفات يدعى أدينوزين ثلاثي الفوسفات (ATP) في الميتوكوندريا. ولهذه الجزيئة دور مهم تقوم به في نقل الطاقة في الخلية.

ATP وADP

يبين الشكل 45.24 بنية الـ ATP:

يتألف ATP من:

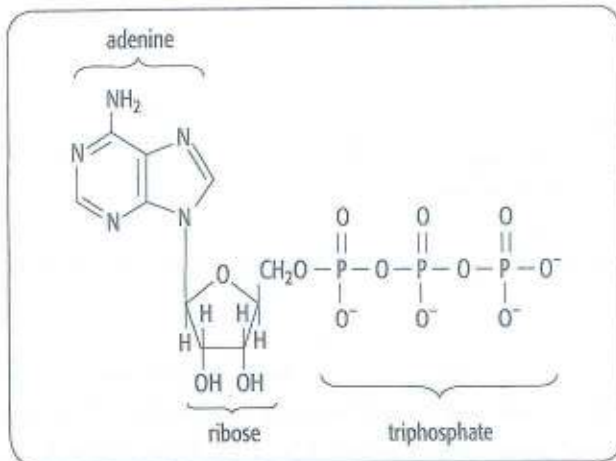
- ثلاث مجموعات فسفات مترابطة (يرمز غالباً لمجموعة فسفات عضوية وحيدة بـ P_i)
- سكر الريبوز
- أساس الأدينين

الشكل الفعال من ATP في الخلايا هو معقد من الـ ATP مع أيونات المغنيزيوم Mg^{2+} .

يمكن حلمهة الـ ATP إلى أدينوزين ثنائي الفوسفات (ADP). وهذه الحلمهة عملية ناشرة للحرارة ومحركة للطاقة. ويعزى ذلك إلى:

- إن تحرير مجموعة الفسفات الانتهاية مفضل نظراً للتنافر بين ذرة الأكسجين المشحونة سلباً ومجموعات الفسفات المجاورة.
- ADP و P_i أكثر ثباتاً بسبب عدم التموضع الأكبر للشحنة على ذراتهما بالمقارنة مع ATP.

يبين الشكل 46.24 معادلة هذا التفاعل.



الشكل 45.24 بنية الـ ATP

الأمر جديران خلايا النبات أسهل خلاً. قاموا أولاً بتعيين العديد من مواقع الحموض الأمينية الممكنة في الإنزيم التي يمكن تعديلها لإنتاج إنزيم «أقل فعالية». ثم قاموا لاحقاً بتعيين موقعين اثنين وتعديلهما على DNA المورثة المرشحة للإنزيم المنتج لـ الليغين. وتمكنوا بالنتيجة من جعل النبات ينتج إنزيم «جديداً».

يدعى مثل هذا الإجراء الذي يتبدل بصورة متعقدة تسلسل الأسس في الدنا الهندسة الجينية.

اختبر معلوماتك

14. a. تؤدي طفرة في mRNA لعائي الجراثيم 64 إلى

حين حذف واحد الأسس فرد بداية التسلسل للأسس الخمسة عشر الميئة أدناه

5' AGUCCAUACACUUAUU 3'

↑
هذا الأساس محذوف.

a. قم بكتابة تسلسل أسس الرنا المرسال mRNA

انطافئ

ii. استعمل الكود الجيني في الشكل 39.24 لترجمة كل من تسلسلي الأسس هذه إلى تسلسل الحموض الأمينية في البروتين الطبيعي والطافر. تباد الرامزة الأولى بـ A في النهاية 5'.

b. قم بكتابة تسلسل الأسس في قطع الدنا التي ستننتج تسلسل الرنا المرسال mRNA الطبيعي بعد عملية النسخ.

c. التسلسل الطبيعي للحموض الأمينية جزء من

إنزيم الليزوزيم lysozyme وضح كيف يمكن لطفرة أن تؤثر في فعالية الإنزيم.

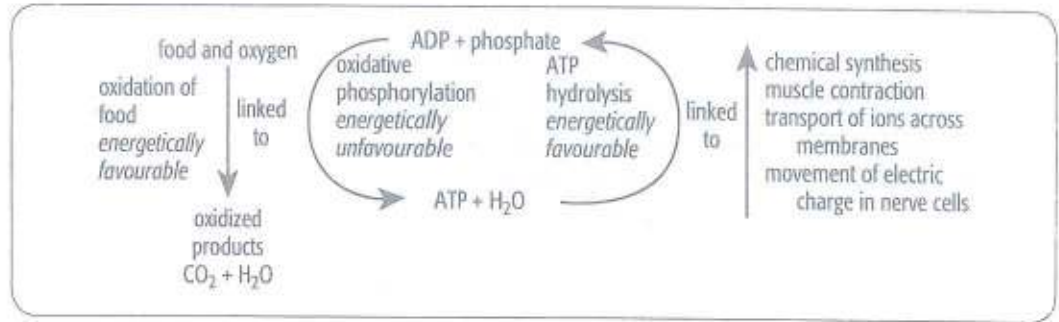
9.24 انتقالات الطاقة في التفاعلات

الكيميائية الحيوية

تتطلب الكائنات الحية تزويدها بالطاقة بصورة مستمرة لتقوم بـ:

- عمل ميكانيكي، مثلاً تقلص العضلات
- نقل الجزيئات والأيونات عبر أغشية الخلايا إلى داخل الخلايا وخارجها.
- اصطناع جزيئات مثل البروتينات والليبيدات والدهن والفيثامينات وميومات الإنزيمات.





الشكل 48.24 دور الـ ATP في الاستقلاب

تحتوي أيونات Fe^{2+} بكل وحدة فرعية (الشكل 49.24)، باستطاعة كل مجموعة هيم أن تربط جزيئة أكسجين واحدة. تستطيع كل واحدة من مجموعات الهيم الأربع أن تربط جزيئة أكسجين في الآن ذاته. وبالتالي فإنّ التفاعل الكلي لجزيئة مكتملة من الهيموغلوبين (Hb) هو:



يقوم كل أيون حديد Fe^{2+} بدور مركز أيون معقد. والمرتبطات/الربائط هي ذرات النيتروجين N الأربع في الهيم. وذرة النيتروجين لسلسلة جانبية لحمض أميني (الهيسثيدين) على متعدد الببتيد وجزيئة أكسجين (الشكل 50.24). وكما تبين المعادلة $Hb + 4O_2 \rightleftharpoons HbO_8$ ، فإن ارتباط الأكسجين بالهيموغلوبين هو عملية محكومة بالتوازن. ففي الأماكن حيث التركيز العالي للأكسجين (الرئتين مثلاً) يتحرك موضع التوازن نحو اليمين. بحيث يكون الأكسجين مرتبطاً بالهيموغلوبين. وفي الأماكن حيث تكون تراكيز الأكسجين منخفضة (كما في النسبج المتنفّس) يتحرك موقع التوازن إلى اليسار، بحيث ينحرّر الأكسجين.

10.24 المعادن في الأنظمة البيولوجية

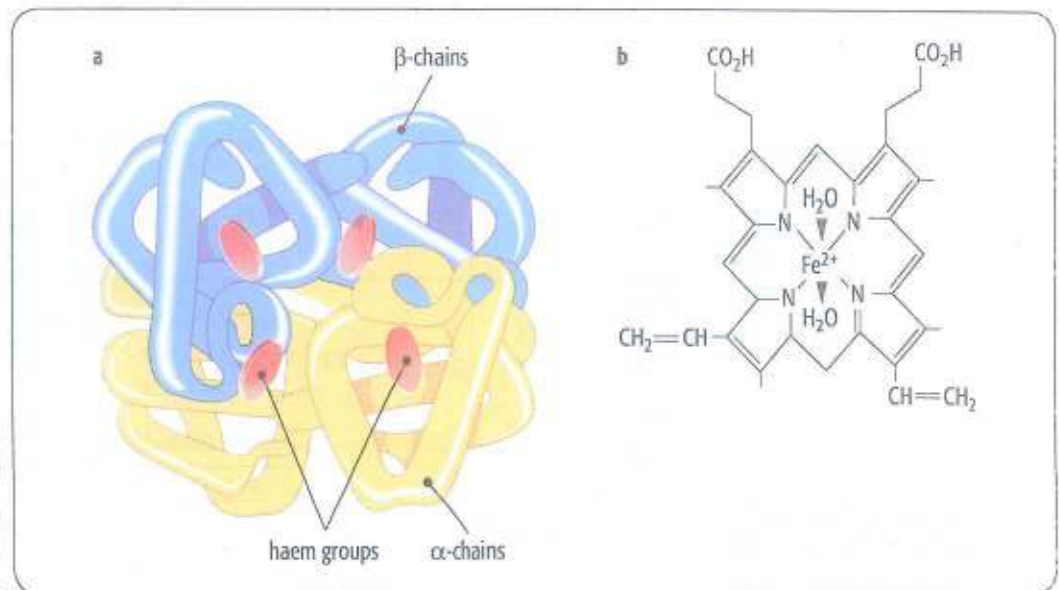
بعض المعادن أساسية للحياة

تلعب العديد من أيونات المعادن أدواراً حيوية في الاستقلاب. يوجد البعض منها بصورة طبيعية في أجسادنا وهي ضرورية للصحة.

- أيونات الحديد (II)، Fe^{2+} . أحد مكونات الهيموغلوبين (أنظر أدناه). يدخل الحديد أيضاً في وظيفة السيتوكرومات المتصلة أيضاً بإنتاج الـ ATP في الفسفرة التأكسدية.
- تلعب أيونات الزنك، Zn^{2+} دور تيممات العامل في العديد من التفاعلات المحفزة إنزيمياً.
- تدخل أيونات الصوديوم والبوتاسيوم في الحفاظ على توازن الكهارل في خلايانا وفي توليد السيالات العصبية.

الحديد والهيموغلوبين

الهيموغلوبين بروتين حامل للأكسجين موجود في خلايا الدم الحمر. يتكوّن الهيموغلوبين من زوجين من الوحدات/الوحدات الفرعية من متعددات الببتيد (α و β). تربط مجموعة هيم



الشكل 49.24 بنية الهيموغلوبين تظهر السلاسل α و β . بنية الهيموغلوبين عندما لا يكون مرتبطاً بالبروتين.

باستطاعة الكائنات الحية تركيز المعادن بـ:

• ترسيب أملاح غير ذوابة من المعدن في أجسامها

• تركيز الأيونات. لاسيما الأيونات المعدنية العضوية. مثل

CH_3Hg^+ . والعديد منها ذوابة في الدسم وتمتص بسهولة

ويسير من الكائنات الحية تصاعدياً في سلسلة الغذاء.

كنت قد رأيت في الصفحة 345 أنَّ باستطاعة الأيونات المعدنية التداخل مع وظيفة الإنزيمات وذلك بتعطيل مجموعات الـ SH - أو S-S - المنضمة في الحفاظ على البنية الثلاثية للبروتينات. يمكن للأيونات المعدنية مثل Pb^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Hg^+ أن تخرب قوى فان درفالز. في بعض الحالات الحديثة يمكن أن ينجم عن ذلك ضياع البنية الثلاثية للبروتينات وخسارة وظيفة الإنزيم.

تتباين الطريقة التي تتراكم بها المعادن الثقيلة من معدن إلى آخر. نعطي هنا مثالين.

الزئبق

تنضج أعراض الانسمام بالزئبق فقد التنسيق العضلي والوظائف العقلية.

يستطيع الزئبق دخول السلسلة الغذائية بعددٍ من السبل.

• المياه العادمة (مياه الصرف الصحي) للمعامل التي تستعمل الزئبق في العمليات الصناعية، مثل الطرق القديمة في اصطناع ماءات الصوديوم (هيدروكسيد الصوديوم).

• الجراف المبيدات الفطرية ذات الأساس الزئبقي -mercury

based fungicides المستعملة لرش المحاصيل إلى الأنهار.

• الجراف مركبات الزئبق المستعملة لمعالجة الأخشاب إلى الأنهار.

تستطيع بعض الكائنات الدقيقة تحويل أملاح الزئبق إلى مركبات زئبقية عضوية تتناولها كائنات حية خيا في المياه وتنتهي محصلة الأمر في البشر.

الرصاص

يؤدي قبط الرصاص من قبل البشر إلى تأثيرات ضارة على الجهاز العصبي، بما في ذلك الدماغ (وعلى وجه الخصوص في الأطفال).

باستطاعة الرصاص الوصول إلى البيئة بعددٍ من السبل.

• يمكن تناول الرصاص المستعمل في أنابيب المياه القديمة

ودخوله الجسم عند استعمال الماء لأغراض الشرب.

• يمكن لمركبات الرصاص في بعض الطلاءات أن تصل الهواء الذي نستنشق.

• يمكن لمركبات الرصاص الصادرة عن عوادم السيارات أن تترسب على الفاكهة والخضروات ومن ثم الوصول للجسم عند تناولها. مستويات التلوث من هذا المصدر في تراجع نظراً لتزايد استعمال الوقود الخالي من الرصاص.

اختبر معلوماتك

21. **a** كيف تؤثر أيونات المعادن الثقيلة على بنية الإنزيمات ووظيفتها؟

b اكتب معادلة تبيّن فيها تفاعل أيونات الزئبق Hg^+ مع الجسر الكبريتي S-S في سلسلة متعدد ببتيد.

22. **a** اشرح كيف أن آثاراً من معدن ثقيل مثل الزئبق يمكن أن تتراكم تدريجياً وباضطراد في سلسلة الغذاء.

b اذكر طريقتين يدخل بهما الزئبق البيئة.

الحقيقة

تعد أيونات المعادن الثقيلة مسؤولة عن عدّة آلاف من حالات التسمم في المنطقة المحيطة بخليج ميناماتا في اليابان. صُرّفت المياه العادمة من مصنع الكيماويات الذي يعالج العديد من المعادن الثقيلة في الخليج بين عامي 1932 و1968. تراكمت المعادن الثقيلة في المحاريات والأسماك التي تعيش في الخليج. وبعد تناول هذه المحاريات والأسماك من قبل السكان المحليين. تطور لدى العديد منهم آلام عضلية وفقد للإحساس وأذية للعينين والسمع والنطق ومات الكثيرون. استغرق الأمر حتى عام 1956 ليدرك العلماء بأنّ السبب وراء هذه الأعراض يكمن في مركبات الزئبق المنحلة الأنية من المصنع.

ملخص

- البروتينات تكائف ليلمرات تتشكل من موحودات حموض أمينية. ترتبط موحودات الحموض الأمينية بروابط ببتيدية لتشكّل سلسلة متعدد الببتيد.
- هناك 20 حمضاً أمينياً مختلفاً تستعملها الخلايا لبناء البروتينات
- تحتوي الحموض الأمينية الموجودة في البروتينات حمض كاربوكسيليك. ومجموعة أمينية وسلسلة جانبية (تمثل بـ R) جميعها متصلة بذرة الكربون ذاتها. للحموض الأمينية الصيغة العامة $\text{NH}_2\text{CH(R)COOH}$.
- يمكن تصنيف المجموعات R على حسب أنها قطبية أم غير قطبية. وأنها حامضية أو قاعدية أو معتدلة.
- البنية الأولية لسلسلة بروتين ما هي تسلسل الحموض الأمينية في السلسلة.
- تنشأ البنية الثانوية لبروتين ما من طيّ هيكلي متعدد الببتيد إلى إمّا حلزونات α أو صحائف β مطوية وتنشأ ثباتيتها من روابط هيدروجينية بين مجموعتي N-H و C=O في الروابط الببتيدية المختلفة.
- تنيق البنية الثالثية للبروتين من الطيّ الإضافي للبنية الثانوية وتثبيتها بروابط وقوى بين-جزيئية بين مجموعات الـ R (روابط ثنائية السلفيد. وروابط شارديّة. وقوى فان درفاليس).
- تعتمد وظيفية البروتينات على بنيتها ثلاثية الأبعاد (والتي يحددها تسلسل الحموض الأمينية).
- الإنزيمات حفازات بيولوجية (بروتينية) تؤمّن للتفاعل مساراً بديلاً ذا طاقة تنشيطٍ أخفض.
- يتفاعل كلّ إنزيم مع ركازة (جزيئة نوعية محدّدة أو زمرة من الجزيئات) وحوّله إلى منتج(ات).
- الموقع الفعّال منطقة نوعية محدّدة على سطح الإنزيم تتعرّف إلى ركازة محدّدة. يجري التحفيز في الموقع الفعّال.
- التعرف على شكل الركازة وتوزع شحناتها وكذلك الارتباط بها من قبل الموقع الفعّال يدعى آلية «القفل والمفتاح».
- تبدي التفاعلات الحفزة إنزيمياً عموماً فعّاليتها القصوى ضمن مجال ضيّق من الحرارة والـ pH. وهي عالية الحساسية للتبدلات في الحرارة والـ pH.
- التمشّخ عملية تتغيّر فيها البنية الثلاثية الأبعاد للبروتينات أو الجزيئات الحيوية الكبيرة الأخرى بصورة غير عكوسة في الغالب
- النمطان الشائعان لتثبيت الإنزيمات هما التثبيت التنافسي واللا تنافسي.
- في التثبيت التنافسي، يكون للركازة المثبطة شكل وشحنة مشابهان للركازة وتقوم بمنافستها على الارتباط بالموقع الفعّال.
- في التثبيت اللا تنافسي، ترتبط الركازة إلى الإنزيم في مكان غير الموقع الفعّال للإنزيم. يبذل الارتباط شكل الإنزيم بصورة كافية لمنع التفاعل الحفّز من الحدوث. في العادة لا يحمل بنية المثبط آية علاقة بتلك العائدة للركازة.
- تتألّف القنوات الأيونية في الغشاء الخلوي من بروتينات شبيهة إنزيمية ذات خصائص تسمح بالتقلّ التّوحي للأيونات عبر الغشاء.
- بإمكان الجزيئات الصغيرة أو الأيونات خوّبر بنية الإنزيمات ووظيفتها. أو تعطيل التأثيرات البروتينية-البروتينية أو قفل القنوات الأيونية.
- الحمض النوويّ الرّبي المتزوع الأكسجين (DNA) هو بلمرّ تكائفي مؤلّف من:
 - سلسلتين من هيكلي فسفاتي-سكرّي (السكر فيه هو الريبوز متزوع الأكسجين)
 - أسس حاوية النتروجين متصلة بكلّ سكرّ الأسس هي الأدين (A)، والقوانين (G)، والسيتوزين (C)، والثيمين (T).
 - تمتد سلسلتا الفسفات-السكرية بإجّاهين متعاكسين (متوازيين ومتضادين في الإّجاه) بحيث تكون السلسلتان ملتفتين حول بعضهما البعض لتشكّلا حلزوناً مضاعفاً.
 - تصطف أزواج الأسس (الأزواج المتكاملة) بزوايا قائمة على المحور الطولاني للحلزون. تقترن A دائماً بـ T وتقترن C دائماً بـ G وذلك بروابط هيدروجينية. يساعد ذلك في تثبيت الحلزون.
 - الحموض الرّبيّة (RNA) تكائف ليلمرات مؤلّفة من:
 - سلاسل مفردة من هيكلي فسفات-سكر. تتحلّق السلسلة أحياناً لتشكّل مناطق حلزونية.
 - السكر هو الريبوز
 - تتصل الأسس الحاوية على النتروجين بكلّ سكر. والأسس هي ذاتها الموجودة في الدنا DNA باستثناء اليوراسيل (U) الذي يحلّ محلّ الثيمين (T).
 - ينتج الدنا DNA نسخاً جديدة أثناء انقسام الخلية. ويدعى هذا تناسخاً.
 - عندما يتنسخ الدنا DNA ذاته، يُنتج نسخاً متطابقة من تسلسل الأسس. بعد انقسام الخلية تتألّف نسخ الدنا DNA الجديدة من طاق دنا والدي (أصلي) وطاق «جديد».
 - يشكّل اقتران الأسس المكمل الأساس الجزيئي لانتساح الدنا.

- يحمل الدنا المعلومات الوراثية لإنتاج البروتينات. يخزن كل جين المعلومات الخاصة بسلسلة متعدد الببتيد.
- يتضمن اصطلاح البروتينات كلاً من الرنا المرسال (mRNA) والرنا الناقل (tRNA) والرنا الريباسي (rRNA).
- تدعى العملية التي يتم بواسطتها نسخ المعلومات المخزنة لبروتين ما من الدنا (DNA) لتشكيل طاق من الرنا المرسال mRNA عملية التسخين.
- تدعى العملية التي يتم فيها انتقال المعلومات الجينية من mRNA لصنع سلسلة متعدد ببتيد عملية الترجمة.
- وتتضمن كلاً من tRNA و rRNA إضافة إلى بروتينات نوعية.
- يحتوي الرنا المرسال mRNA رمزاً ثلاثياً والذي ترمز به أسس ثلاثة في تسلسل الرنا (الرمزة) لحمض أميني وحيد في سلسلة متعدد الببتيد. تدعى الطريقة التي ترمز بها كل ثلاثية أسس لحمض أميني نوعي بـ «الكود الجيني».
- تجلب جزيئات tRNA حموضاً أمينية نوعية إلى الريبوسومات/الريباسات وترتبط إلى روائز نوعية في الـ mRNA. يحصل بعدها اصطلاح البروتين بعملية تتضمن عمليات الابتداء، والإستطالة، والإنهاء لسلسلة متعدد الببتيد.
- تنشأ الطفرات من تبديل أو حذف لأساس أو أكثر في الدنا DNA. قد يؤدي ذلك إلى بنية بروتينية معدلة.
- البنية المعدلة للبروتين مسؤولة عن أمراض مثل فقر الدم المنجلي.
- يمكن أن ينجم عن التعديلات على البنية الأولية لبروتين ما بنية و/أو وظيفة معدلة للبروتين.
- أدنوزين ثلاثي الفوسفات ATP جزيئة متضمنة في تفاعلات نقل الطاقة في خلايا الجسم.
- تؤمن الطاقة اللازمة للتفاعلات الاستقلابية عند حلمهة الـ ATP إلى ADP وفوسفات غير عضوية. Pi.
- لبعض المعادن أدوار مهمة في الأنظمة البيولوجية. وتضم هذه المعادن كلاً من:
 - الحديد في الهيموغلوبين (الصبغ الدموي الذي ينقل الأكسجين في الجسم)
 - الصوديوم والبوتاسيوم في نقل السيالات العصبية
 - الزنك كتميم عامل للإنزيم.
- بعض المعادن (مثلاً المعادن الثقيلة مثل الزئبق) سامة نظراً لتداخلها في البنية الخالقية للبروتينات.
- يمكن أن تتسبب الكائنات الحية نظراً لدخول المعادن الثقيلة الموجودة في البيئة إلى جسم الكائن أثناء التغذية ويجري تركيزها في سلسلة الغذاء.

أسئلة نهاية الفصل

1. يلعب أدنوزين ثلاثي الفوسفات دوراً مهماً في انتقالات الطاقة في الاستقلاب.
 - أ. صف المكونات الرئيسية الثلاثة لـ ATP
 - ب. عدد ثلاثة أمثاط مختلفة من الفعاليات الخلوية المعتمدة على ATP.
 - ج. اشرح مستعينةً بمعادلة مبسطة. كيف يمكن استعمال حلمهة الـ ATP لجعل تفاعل غير مفضل طاقياً قابلاً للحدوث في الخلية.
 - د. تدخل النكليوتيدات ثلاثية الفوسفات ATP، و GTP، و CTP، و TTP في انتساخ الدنا DNA. صف عملية انتساخ الدنا DNA.
2. الريبونوكلياز ribonuclease هو إنزيم يحلّمه الحموض النووية. تحتوي بنيته الثانوية كلاً من حلزونات a وصحائف b المطوية.
 - أ. صف بنية حلزون α نمطي
 - ب. صف بنية صحيفة β نمطية
 - ج. اشرح كيف تتشكل الجسور الثنائية السلفيد
 - د. اشرح بنية جسر ثنائي السلفيد
 - هـ. كيف تتشكل الجسور الثنائية السلفيد؟
 - و. ريبونوكلياز إنزيم قابل للمتمسخ لدى معالجته باليوريا urea وبينتا ميركابتو إيثانول b-mercaptoethanol.
 - ز. ما معنى مصطلح تمسخ؟
 - ح. يكسر بينتا ميركابتو إيثانول الجسور الثنائية السلفيد. كيف تمسخ اليوريا إنزيم ريبونوكلياز؟

3. يتشكّل الرنا المرسال mRNA بعملية نسخ من الدنا

أ. صف ثلاثة اختلافات بين DNA و mRNA

ب. اكتب الاسم الكامل لـ mRNA

ج. اكتب أسماء الأسس A, G, و U

د. اشرح كيف يرمّز ترتيب الأسس في رنا مرسال mRNA معيّن لبروتين نوعي معيّن

هـ. يمكن لتغيرات في أسس الدنا DNA أن تسبب طفرات

أ. صف أمرين يمكن أن يتسببا بطفرات تضاف للأخطاء الطبيعية في عملية النسخ

ب. تم تغيير أساسين في مورثة في الدنا المرمّز للإنزيم معيّن. هذا الأمر يمكن أن يؤثر أو ألا يؤثر في فعالية الإنزيم. اشرح لماذا؟

4. هناك مستويات ثلاثة لبنية البروتينات وهي الأولية والثانوية والثالثية

أ. صف البنية الأولية لبروتين نمطيّ يحتوي على سلسلة متعددة ببتيد وحيدة. سمّ نمط الروابط الكيميائية المتضمنة في البنية الأولية لبروتين ما.

ب. سمّ نمطين من البنية الثانوية للبروتينات. وقدم مثلاً إسمياً لكل نمط. بيّن في أحد مثاليك مكان وجوده في الخلية. صف التّرابط الذي يثبت هاتين البنتين الثانويتين بأكبر قدر من التفصيل.

ج. يتم تثبيت البنية الثالثية لبروتين ما بتأثرات بين السلاسل الجانبية لموض أمينية معيّنة. صف أربعة أنماط من التأثيرات التي تحافظ على البنية الثالثية لبروتين ما. قدم شرحاً حول كيفية نشوء القوى الجاذبة لكل نمط من أنماط التأثيرات.

5. بعض المعادن حاسمة وأساسية للحياة. في حين أنّ البعض الآخر سامّ.

أ. اشرح دور الحديد في كريات الدّم الحمر وصف التأثيرات الكيميائية المتضمنة.

ب. الرّزّك تميم العامل للإنزيم الكاربونيك أنهيدراز

أ. ما الذي يعنيه مصطلح تميم العامل؟

ب. ما هي وظيفة كاربونيك أنهيدراز في الجسم؟

ج. صف الدور الكيميائي للرّزّك في التفاعل المحفّز بـ كاربونيك أنهيدراز

د. الرّزّيق معدن سامّ

أ. أذكر مصدراً واحداً ممكناً للرّزّيق في البيئة

ب. اشرح لماذا يمكن أن يؤدي أكل الأسماك التي يتم اصطيادها من مياه البحر الملوثة بالرّزّيق إلى التسمّم على

الرّغم من أنّ تراكيز الرّزّيق في مياه البحر منخفضة جداً لتحدث أيّ ضرر مباشر.

ج. باستطاعة أيونات الرّزّيق (II). Hg^{2+} أن تعطل إنزيمات تحتوي جسوراً ثنائية السلفيد. صف مستعيناً بمعادلة كيف تعطل أيونات Hg^{2+} هذه الإنزيمات.

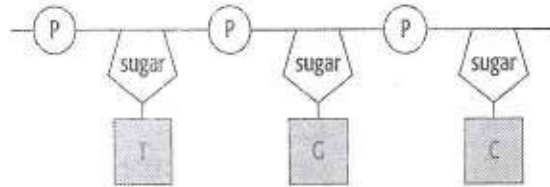
6. الدنا DNA جزيئة ذاتية التناسخ تنقل المعلومات الجينية من جيل إلى آخر.

أ. اكتب الاسم الكامل لـ DNA

ب. يبين المخطط أدناه جزءاً من طاق DNA. إنسخ المخطط ومن ثم ارسم الطاق المتكامل المتشكل عندما يقوم الدنا بالتساخ ذاته. عنون على مخططك ما يلي:

* مكونات الطاق الذي رسمته

* الروابط المتشكلة مع الطاق الأصلي



ج. صف أدوار كل ما يلي في اصطناع البروتينات:

i. tRNA

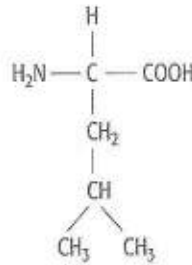
ii. الريبوسومات

د. المرحلة الأولى في اصطناع البروتينات هي التسخ. صف عملية التسخ. بما في ذلك اسم وبنية الرنا RNA المتشكل خلال هذه العملية.

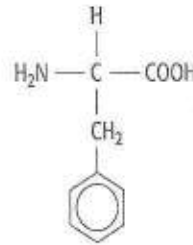
7. الإنزيمات بلمرات تكاثفية لحموض أمينية.

أ. ما معنى مصطلح بلمر تكاثفي؟

ب. فيما يلي بنيتا حمضين أميين ميبنتين أدناه



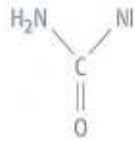
لوسين



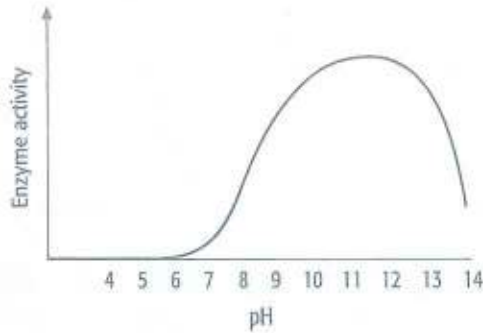
فينيل ألانين

ارسم الصيغة المبينة لبنية ثنائي الببتيد Phe-Leu المتشكل بتفاعل بلمرة تكاثفية.

ج. يقوم إنزيم اليورياز في النباتات بتحفيز حلمهة اليوريا لتشكيل الأمونيا. بنية اليوريا موضحة أدناه.



تأثير الـ pH على هذا التحفيز مبين في المخطط أدناه

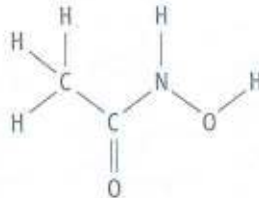


- ما وجه الاختلاف بين هذا المخطط ومنحني الـ pH المتوقع للإنزيم نمطي ضمن الخلية؟
- ما الفائدة في امتلاك اليورياز لمنحني pH كما هو مبين في المخطط؟
- استعمل معرفتك حول تأين السلاسل الجانبية للحموض الأمينية لاقتراح لماذا تكاد اليورياز لا تبدي أية فعالية تحفيزية في pH = 4.
- حمض إيثان هيدروكساميك مثنى تنافسي لليورياز.
- تبين البيانات في الجدول تأثير مزائج مختلفة من اليوريا وحمض الإيثان هيدروكساميك (EHA) في سرعة التفاعل.

Experiment	1	2	3	4	5
[Urea] / mol dm ⁻³	4 × 10 ⁻²	4 × 10 ⁻²	4 × 10 ⁻²	7 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻¹
[EHA] / mol dm ⁻³	0	2 × 10 ⁻²	4 × 10 ⁻²	4 × 10 ⁻²	4 × 10 ⁻²
Rate of reaction / mol dm ⁻³ (NH ₃) min ⁻¹	6.0 × 10 ⁻³	5.2 × 10 ⁻³	4.4 × 10 ⁻³	4.9 × 10 ⁻³	5.4 × 10 ⁻³

كيف تبين هذه البيانات بأن EHA هو مثنى تنافسي لليورياز؟

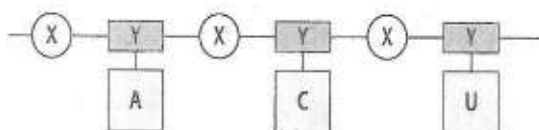
ii. بنية حمض إيثان هيدروكساميك هي:



ما هي السمات البنيوية التي تجعل حمض إيثان هيدروكساميك مثنياً تنافسياً ملائماً للتفاعل المحفوز باليورياز؟

8. الهيموغلوبين بروتين حاوٍ على الحديد.
- أ. أين يوجد الهيموغلوبين في الجسم؟
- ب. الهيم مجموعة ضميمية في الهيموغلوبين. اشرح معنى مصطلح مجموعة ضميمية.
- ج. يحتوي الهيموغلوبين على أربع وحدات فرعية من متعددات الببتيد، وكلٌّ منها يحتوي مجموعة هيم. تحتوي كل جزيئة هيم أيون Fe^{2+} بإمكانها الارتباط بصورة عكوسة بجزيئة أكسجين. اكتب المعادلة العامة لتفاعل جزيئة هيموغلوبين واحدة مع الأكسجين. استعمل الرمز Hb للدلالة على الهيموغلوبين.
- د. صف نمط القوة أو الرابطة التي تحافظ على مجموعة الهيم مرتبطة بالسلسلة المتعددة الببتيد في وحدة فرعية في الهيموغلوبين.
- هـ. بالإشارة إلى بنية الهيم، اشرح لماذا يعدّ أحادي أكسيد الكربون شديد السمية.
- و. تكتنف الخطوة الأولى في السبيل الاستقلابي لاصطناع الهيم إنزماً يتنشط بالهيم. التثبيط لا تنافسي. صف كيفية عمل المثبط اللا تنافسي.

9. أ. يبين الرسم التخطيطي قسماً من mRNA.



- أ. عيّن هوية الكتل المعنونة X و Y.
- ب. سمّ كلاً من الأسس الثلاثة الممثلة بالأحرف A و C و U.
- ب. يبين الجدول رواميز الأسس المستعملة من قبل mRNA

Codon	Amino acid	Codon	Amino acid	Codon	Amino acid	Codon	Amino acid
AUU	Ile	ACU	Thr	AAU	Asn	AGU	Ser
AUC	Ile	ACC	Thr	AAC	Asn	AGC	Ser
AUA	Ile	ACA	Thr	AAA	Lys	AGA	Arg
AUG	Met/start	ACG	Thr	AAG	Lys	AGG	Arg
CUU	Leu	CCU	Pro	CAU	His	CGU	Arg
CUC	Leu	CCC	Pro	CAC	His	CGC	Arg
CUA	Leu	CCA	Pro	CAA	Gln	CGA	Arg
CUG	Leu	CCG	Pro	CAG	Gln	CGG	Arg
GUU	Val	GCU	Ala	GAU	Asp	GGU	Gly
GUC	Val	GCC	Ala	GAC	Asp	GGC	Gly
GUA	Val	GCA	Ala	GAA	Glu	GGA	Gly
GUG	Val	GCG	Ala	GAG	Glu	GGG	Gly
UUU	Phe	UCU	Ser	UAU	Tyr	UGU	Cys
UUC	Phe	UCC	Ser	UAC	Tyr	UGC	Cys
UUA	Leu	UCA	Ser	UAA	stop	UGA	stop
UUG	Leu	UCG	Ser	UAG	stop	UGG	Trp

أ. يرمز تسلسل الأسس التالي في mRNA لجزء من سلسلة متعدد ببتيد لإنزيم. ما تسلسل الحموض الأمينية التي سينتجها هذا التسلسل؟

–GGGAAUUACCAUAA–

3 5

ii. اذكر سببين لكون الرامزة UAA مهمة

iii. ما التأثير. إن كان هناك أي تأثير. في الفعالية الإنزيمية في حال تسببت طفرة باستبدال الأساس ذي الرقم 3 ليكون أساساً آخر. A أو C أو U. إشرح إجابتك.

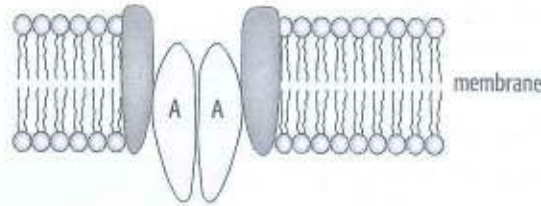
iv. ما التأثير. إن كان هناك أي تأثير. على الفعالية الإنزيمية إذا تسببت طفرة باستبدال U بالأساس ذي الرقم 3؟ إشرح إجابتك.

ج. التليف الكيسي مرض وراثي. يبين كيف يحدث العيب الجيني في التليف الكيسي.

10. تحتوي الأغشية الخلوية قنوات لأيونات Na^+ و K^+ تنظم تراكيز الأيونات في الخلية

أ. قارن التراكيز النسبية لأيونات Na^+ و K^+ داخل الخلايا وفي السائل التسيحي خارج الخلايا.

ب. يبين المخطط بنية قناة أيونية.



ما هو A؟

ج. توضح أيونات Na^+ و K^+ عبر غشاء الخلية وذلك فقط عند حلمهة الـ ATP.

أ. ما الاسم الكامل لـ ATP؟

ii. اذكر اسم ركيزة تستطيع تثبيط انتقال الأيونات عبر غشاء الخلية وصف كيف تقوم بذلك

د. مضخات الأيونات مسؤولة عن نقل السيالات العصبية. اشرح الآلية.

هـ. وضح لماذا تكون قناة أيون الصوديوم أكثر نفوذية لأيونات الصوديوم منها لأيونات البوتاسيوم

الحصيلة التعليمية

يُمنح بعد دراسة هذا الفصل أن تكون قادراً على:

- مناقشة التحديات التي تواجه تصميم الدواء
- وشرح إمكانية تعريف الجزيئات وتطويرها بهدف تجاوز هذه المشاكل باستعمال مصطلحات بسيطة
- مناقشة تحديات إنشاء الدواء وبلغته بسيطة شرح
- إمكانية تطوير المواد بهدف تجاوز هذه المشاكل
- مناقشة خواص البوليمرات وبنيتها اعتماداً على طرائق تشكيلها (إضافة أو تكاثف)
- شرح كيف يؤثر وجود سلاسل جانبية وقوى بين-جزيئية في خواص المواد البلمرية (مثلاً: حرير العنكبوت)

- إظهار إحاطة بالتقانة النانوية، ومقدرة على مناقشة الكيمياء المتضمنة فيها لدى عرض المعلومات والبيانات.
- مناقشة كيف يمكن استعمال المعرفة بالكيمياء لتخطي المشاكل البيئية (مثلاً تلوث المياه الجوفية، بقع الثقب، CFCs)
- مناقشة كيف يمكن استعمال المعرفة بالكيمياء لإطالة عمر المصادر الموجودة وتعيين المصادر البديلة وتحسين كفاءة إنتاج الطاقة واستعمالها.

1.25 تصميم أدوية طبية

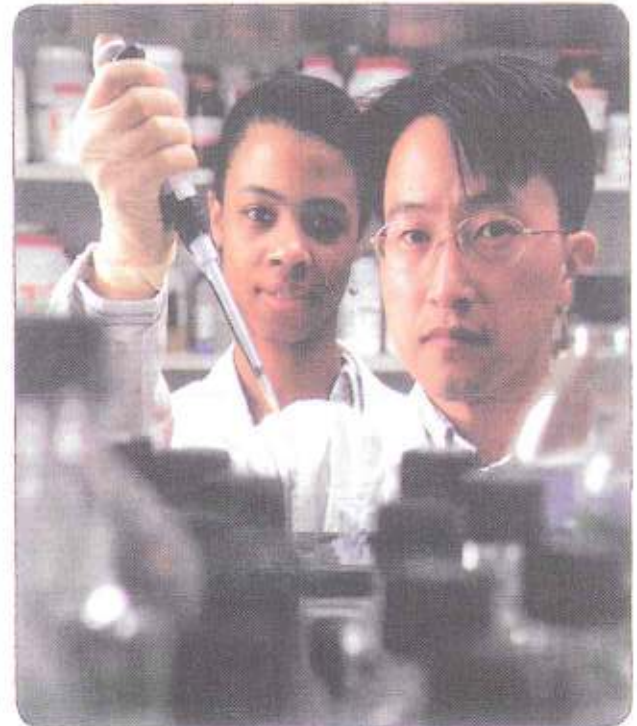
جديدة

كيف نقوم بتصميم جزيئات جديدة لمعالجة الأمراض؟ تكمن إحدى الطرائق في تعريف الخواص البنيوية التي يتطلبها الدواء الجديد لإيقاف عمل جراثيم أو فيروسات

معينة. قد تكون السمات البنيوية مترافقة مع الموقع الفعال لإنزيم معين يحتاجه العامل الممرض لأداء وظيفة أساسية. حالما تُعَيَّن هذه السمات البنيوية فيمكن عندها التنبؤ بشكل الجزيئة التي ستتطابق مع الموقع الفعال وبالتالي ستقوم بحصره. ستكون المجموعات الوظيفية الموجودة أيضاً حاسمة لضمان مقدرة الدواء على الارتباط بالموقع الفعال بصورة فعالة. يمكن أن تتضمن الروابط بين الجزيئية المتشكلة بين الدواء والجزيئة الهدف ما يلي:

- ربط هيدروجيني، أو
 - جاذب أيوني، أو
 - قوى ثنائي القطب-ثنائي القطب، أو
 - قوى ثنائي القطب أني-ثنائي القطب محرض (قوى فان ديرفالس).
- انظر الفصل الرابع (الصفحة 63)

تستعمل الحواسيب حالياً للحكم على التطابق بين جزيئة دواء محتملة وموقع المستقبل على الجزيئة الهدف. لقد سرّعت هذه **النمذجة الجزيئية** من عملية تصميم الأدوية الجديدة. بالإمكان دراسة التأثيرات وتوافق دواء محتمل مع جزيئة المستقبل البيولوجي قبل حتى أن يصنع الدواء في المختبر. في المرحلة التي سبقت توفّر النمذجة الجزيئية، كانت عملية اصطناع دواء جديد تتضمن الكثير من عمليات التجربة والخطأ، وكان على الكيميائيين تحضير العديد من الأدوية المحتملة لاختبارها. وبفضل النمذجة الجزيئية، تُنتج فقط جزيئات ذات احتمالية النجاح المؤكّد ويجري اختبارها. غدت النمذجة الجزيئية على الحاسوب أداة فعالة في وقتنا الراهن وباتت تستعمل في تصميم الأدوية وكذلك في تصميم العديد من المركبات الأخرى (مثلاً مبيدات الحشرات pesticides والبوليمرات).



الشكل 1.25 يقوم الكيميائيون بدور حيوي في تطوير مواد جديدة لتحسين حياتنا. في هذا الفصل سيكون بإمكانك أن تكتشف عملهم في ميادين الطب والبوليمرات والتقانة النانوية والمواضيع البيئية.

اختبر معلوماتك

1. **a** ما هي الطريقة التي استعملت لتعيين بنية بروتياز الـ HIV عام 1988؟
- b** ما هي الطريقة التي تمكّن استعمالها لإظهار شكل الإنزيم في محلول؟
- c** ما نوع البلّور الطبيعي الذي هو إنزيم من بروتياز الـ HIV؟
- d** كيف تعمل الأدوية الجديدة المضادة للفيروسات؟

عَدَمُ التَّنَاطُرِ المِرَآتِي فِي الاصْطِنَاعِ الصِّيدَلَانِي

الصناعة الصيدلانية في حالة بحثٍ دؤوبٍ عن أدوية جديدة. اكتشف كيميائيو البحوث في الشركات الدوائية بأن معظم هذه الأدوية تحتوي مركزاً لا تتناظر واحد على الأقل. نذكر بأن أية جزيئة تحتوي ذرة كربون مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات مختلفة من الذرات يمكن أن توجد لها صورتا مرآة غير متطابقتين. يدعى هذان المصاوغان بالتصاوغين التّخاليبيين وسيكونان فعّالين ضوئياً، يختلفان عن بعضهما البعض فقط في قدرتهما على تدوير مستوى الضوء المستقطب إلى اليسار أو إلى اليمين.

سيُعطي استعمال التفاعلات العضوية التقليدية لصنع المنتج المراد مزيجاً بنسبة 50:50 من كلا المتصاوغين التّخاليبيين. ندعو هذا المزيج بالمزيج الرّاسيمي. على الرّغم من أنّ الخصائص الفيزيائية للمتصاوغين التّخاليبيين ستكون متطابقة، إلا أنّ كلّ متصاوغ سيختلف عن الآخر في «فعاليته الصيدلانية» بمعنى آخر، التأثير الذي يملكه الدواء على الجسم. مثلاً، نابروكسين دواءٌ يستعمل لمعالجة الألم الذي يسبّبه داء التهاب المفاصل (الشكل 3.25)، أحد المتصاوغين التّخاليبيين سيخفّف الألم في حين أنّ المتصاوغ الآخر يتسبّب في أذية كبدية.

مثال آخر. أحد المتصاوغين التّخاليبيين لدواء يستعمل في معالجة داء السّل فعّال في حين أنّ المتصاوغ الآخر يمكن أن يسبّب العُمى. وبالتالي، يحتاج الكيميائي الحصول في الطرف الأمثل على مصاوغ تخاليبي نقى مفرد ليضعه في المنتج الدوائي. جديرٌ بالملاحظة أنّ حوالي 80% من الأدوية الجديدة المسجلة ببراءات اختراع هي مصاوغات مفردة.

استعمال المصاوغات التّخاليبية النقية مفيدٌ نظراً لأنه:

- يخفّض الجرعة المقدّمة للمريض بمقدار النّصف نظراً لأنّ المصاوغ التّخاليبي النقي أكثر فعالية وينقص التكاليف ويخفّض مخاطر التأثيرات الجانبية إلى الحد الأدنى.
- يجنب شركات الأدوية المنازعات القضائية التي تنجم عن قيام التّاس برفع دعاوى لمقاضاة الشركات عند حصول تأثيرات جانبية خطيرة.
- هناك ثلاث طرائق لتحضير مصاوغات تخاليبية نقية:
- الميز الضوئي optical resolution
- استعمال مواد أولية فعّالة ضوئياً
- استعمال حفّاز لا انطباق (كيرالي chiral)



الشكل 2.25 جزيئة متناظرة لإنزيم بروتياز الـ HIV بموقعها الفعّال في مركز الجزيئة. سرّعت معرفة بنية البروتياز عمليات البحث عن دواء لمحاربة الإيدز AIDS كما جعلتها أرخص بكثير بالمقارنة مع طرائق التجربة والخطأ.

استعمل هذا النمط من البحوث في الحرب ضدّ الإيدز AIDS في نهاية ثمانينات وتسعينات القرن العشرين. توصّل العلماء باستعمال تصوّير البلّورات بالأشعّة السينيّة إلى شكل بروتياز الـ HIV في عام 1988 (الشكل 2.25). يلعب هذا الإنزيم دوراً هاماً عندما يصبح الفيروس معدباً. أدرك الباحثون أن من شأن اكتشاف جزيئة تستطيع حصر موقعه الفعّال أن يكون خطوة في مسيرة إيجاد شفاء لـ AIDS. معرفة الجزيئة التي يعمل عليها الإنزيم (أي ركائزته)، تمكّن الباحثون من تصميم وبناء جزيئات مشابهة على شاشة الحاسوب لتلائم الموقع الفعّال.

جاءت جزيئات المحاولات الأولى متوافقةً بصورة مطلقة ونامة، لكنّها كانت غير ذوّابة في الماء، وكان المغزى من ذلك أنّ من غير الممكن إيتاء الدواء إلى هدفه، أي إلى بروتياز الـ HIV. بالمحصلة، خفّق الوصول إلى جزيئة ذوّابة يمكنها التداخل مع هذا الإنزيم. وفي أقلّ من 8 سنوات طوّرت الشركات الصيدلانية ثلاثة أدوية جديدة مضادة للفيروسات في البشر المصابين بـ HIV/AIDS. كان يمكن لهذا الإنجاز أن يستغرق ضعف المدة الزمنية لو لم يُعط اللّثام عن بنية بروتياز الـ HIV. تنضمّ طرائق التجربة والخطأ اختبار عدّة آلاف من الأدوية المحتملة.

تناقص معدّل الوفيات الناجمة عن AIDS بصورة كبيرة. غير أنّ الفيروس طوّر مقاومةً تجاه الأدوية الجديدة نظراً لتطفره. ولهذا على العلماء الآن نمذجة سلالات العدوى المقاومة للأدوية الجديدة وهم يطورون أدوية جديدة لتنشيط النسخ الطافرة من بروتياز الـ HIV. تشكّل هذه المثبطات جزءاً من كوكيتيل (مزيج) من الأدوية التي يمكن استعمالها الآن لمعالجة المرض.

وهو غير سائل، بتخفيض الضغط ومن ثم إعادة تدويره ليستعمل في العملية مجدداً. يمكننا أيضاً استعمال الاستشراب السائل عالي الكفاءة لفصل المزيج الراسيمي طالما أن الوسط المستقر (أي المادة الصلبة التي تملأ العمود) فعال ضوئياً بحد ذاته.

استعمال مواد أولية فعالة ضوئياً

تستعمل في هذه التقنية مواد أولية فعالة ضوئياً بحد ذاتها وفي الاتجاه ذاته كما المنتج المرغوب. وتكون هذه المواد غالباً منتجات متوفرة بشكل طبيعي مثل الكربوهيدرات أو الحموض الأمينية. سيختار الكيميائي الحيوي من هذه «المجموعة الكيميائية» يصمم السبيل الاصطناعي ليحافظ على أي مركبات متوسطة وعلى المنتج النهائي المنشكل في أشكالها التصاوغية التخليقية ذاتها. وبالتالي، ليس هناك حاجة لإجراء عملية الفصل المكلفة المطلوبة كما هو الحال عندما ينتج مزيج راسيمي.

الحفازات الكيرالية

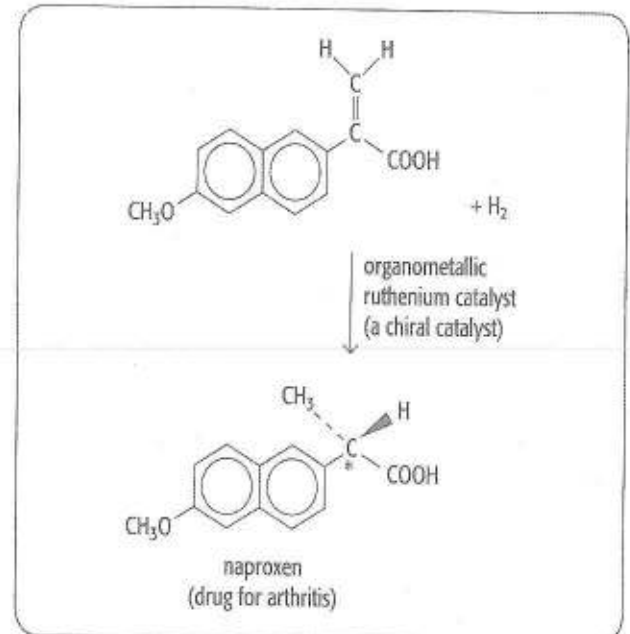
يطوّر الكيميائيون أيضاً حفازات كيرالية جديدة تضمن تشكل مصاوغ تخاليقي نوعي واحد في التفاعل. تكمن فوائد هذه الحفازات في الحاجة لكميات صغيرة منها فقط وإمكانية استعمالها مراراً وتكراراً. رغم أن الحفاز بحد ذاته قد يكون مكلفاً، يستعمل حفاز الروتينيوم العضوي المعدني في إنتاج نابروكسين (انظر الشكل 3.25).

يتطلب الأمر في الغالب توليفة بين طريقتي البر الضوئي والاصطناع الكيرالي لإنتاج مصاوغ تخاليقي نقي وفعال صيدلانياً.

يمكن للصناعة الصيدلانية أيضاً أن تستعمل الإنزيمات لتعزيز الانتقائية الفراغية وإنتاج منتجات مفردة المصاوغ التخليقي. تضمن نوعية كل من شكل وطبيعة التأثيرات الجزيئية في الموقع الفعال للإنزيم تشكل مصاوغ تخاليقي واحد (كما في الكائنات الحية). ترسو الإنزيمات غالباً (تنبت في مكانها) على دعائم خاملة. وهذا الأمر يمكن التفاعلات من أن تعبر فوقها دون الحاجة لفصل المنتج لاحقاً عن الإنزيمات بعد التفاعل.

غير أن عزل إنزيمات من الكائنات الحية يمكن أن يكون باهظ التكلفة. يمكن لاستعمال كائنات حية بأكملها، مثل الجراثيم، أن تخفّض هذه التكلفة. يمكن أيضاً في الوقت الراهن إنتاج إنزيمات مصنّعة مصممة لاصطناع معين. ولذلك لا حاجة دائماً للبحث عن إنزيم ملائم من المجموعة المحدودة المتوفرة من مصادر طبيعية.

بالإجمال، قد يستغرق تطوير استعمال عملية إنزيمية مدة زمنية أطول من طريق الاصطناع التقليدي غير أن فوائدها طويلة الأمد تفوق الشوائب. ويتضمن طريق الاصطناع خطوات أقل مما ينجم عنه عمليات أكثر سلامة بيئياً.



الشكل 3.25 يضمن الحفاز الكيرالي (مركب الروتينيوم العضوي المعدني) أن يتشكل المصاوغ التخليقي المرغوب فقط - في هذه الحالة، نابروكسين لعلاج التهاب المفاصل.

الميز الضوئي

تتضمن هذه الطريقة اتباع الكيميائيين سبيلاً تصنيعياً تقليدياً لصنع المركب ينتج عنه مزيج راسيمي. يلي ذلك قيامهم بفصل المصاوغين التخليبيين في عملية تدعى **الميز الضوئي**. ويشمل هذا استعمال مصاوغ تخاليقي نقي لمركب آخر فعال (يدعى مساعد كيرالي) والذي يتفاعل مع أحد المصاوغين في المزيج. يكون للمركب الجديد المنشكل خصائص مختلفة وبالتالي يمكن فصله بوسائل فيزيائية. مثلاً باختلاف الذوبانية في مذيب معين يمكن فصل المصاوغ التخليقي غير المرغوب عن المركب الجديد بالبلورة المجزأة. ينقلب المنتج الجديد لاحقاً ليعود إلى المصاوغ التخليقي المرغوب بتفاعل بسيط (مثلاً بإضافة قلي مدد).

تكرر عملية البلورة مراراً عديدة لضمان النقاوة. تنصف هذه الطريقة بأنها شاقة ومستهلكة للوقت وتتطلب كواشف إضافية وتتضمن ضرورة التخلص من نصف المزيج الراسيمي الأصلي.

تستعمل في العملية حجوم كبيرة من المذيبات العضوية (غالباً ضارة للبيئة). غير أن الكيميائيين الآن يستعملون ثنائي أكسيد الكربون فوق المخرج مذيباً وهو يتسم بأنه أكثر أماناً. يكون ثنائي أكسيد الكربون CO₂ في درجة حرارة 31 درجة مئوية وضغط جوي قدره 73. مذيباً لا قطبياً ملائماً للعديد من مشتقات الدواء في عملية الميز الراسيمي. بالإمكان تغيير ذوبانية المشتقات ببساطة بتغيير كثافة المحل. يزال المذيب.

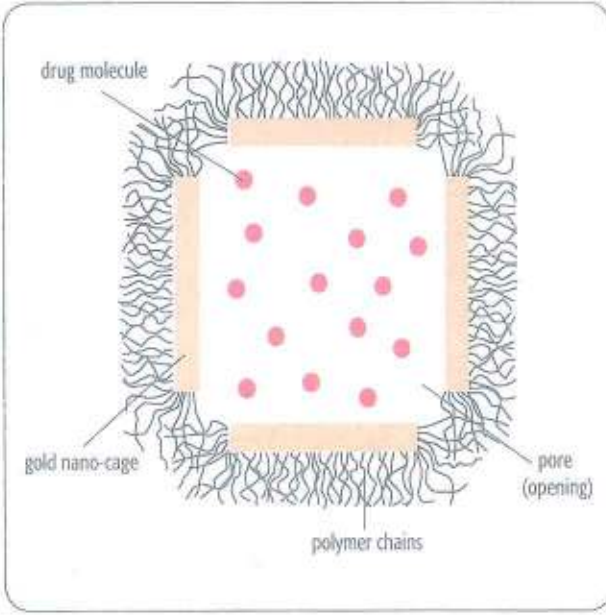
اختبر معلوماتك

3. لماذا تعدّ المصاوغات التخيلية النقية خياراً أفضل من المزايج الرأسمية للاستعمال كأدوية صيدلانية من وجهة نظر:
 - i. المريض
 - ii. شركة الأدوية؟
- b. لماذا تعدّ العمليات الحديثة المعتمدة على الإنزيمات لتصنيع مصاوغات تخيلية نقية أكثر استدامة (صديقة للبيئة) من طرائق الاصطناع التقليدية المستعملة في الصناعة الدوائية؟
- c. خذ الأسباب التي كانت وراء الدعاوى لمقاضاة مُصنّعي دواء الثاليدوميد (thalidomide).

إيتاء الأدوية

أشرنا في القسم الذي تطرّق للأدوية المناهضة لـ AIDS بأنّ الدواء غير الذوّاب في الماء لا يمكن أن يؤتى بصورة فعّالة إلى الجزيئة الهدف أي إلى بروتياز الـ HIV. غير أنّ التقنيات الأحدث التي طوّرت تستعمل أقفاصاً نانوية من الذهب لإيتاء الأدوية إلى المواقع المستهدفة في الجسم. يدرس علماء النانو جسيمات تتراوح أبعادها بين 1 إلى 100 نانومتر (nm)، (حيث $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). توصل الباحثون إلى أنّ بإمكان الأورام امتصاص جسيمات ذهبية صغيرة بصورة نوعيّة. إذ أنّ للأورام أوعية دمويّة رقيقة سرّية (غير كتومة: ذات ثقوب يكفي عرضها لمرور الذهب) بعكس الأوعية الدمويّة الطبيعيّة.

عندما يُوجّه ليزر إلى الورم تمتص الجسيمات النانويّة الذهبية الطّاقة وتسخن. تزداد حرارة الورم بصورة كافية لتتمسخ بروتيناته في حين أنّ التسخين المحيط بالكاد يذوّب هذا الخلايا الورميّة. دون التسبّب بأذى للخلايا السليمة. لا يقتصر الأمر على ذلك. فهناك احتمال استعمال الأقفاص الذهبية لتحمل أدوية مكافحة للسرطان إلى الورم في الآن ذاته. تطلّى الأقفاص النانويّة الذهبية بيلمر يدعى PEG (بولي إيثيلين غليكول). من شأن ذلك أن يمنع الجهاز المناعي للجسم من مهاجمة الجسيمات الذهبية وأن يقصّبها من مجرى الدّم. يتحلّل PEG في الماء عندما يغدو ساخناً. محرّراً الدواء من القفص/الهيكّل النانوي. تقوم البلمرات الذكيّة (أو ذات ذاكرة الشّكل) بالعمل ذاته ولكنّها مصمّمة بحيث تمتلك درجة حرارة حرجة تغيّر فيها جزيئاتها شكلها. في الشّكل 4.30 تخدم البلمرات مسام القفص النانويّ الذهبي في درجة حرارة دون درجة حرارته الحرجة. بمجرد أن يُدقّق القفص النانوي بواسطة الليزر ويصل إلى درجة حرارته الحرجة



الشّكل 4.25 إيتاء الدواء بقفص ذهبي نانوي. تبدو البلمرات عالقة بسطح القفص. تختم البلمرات المسامات في القفص أثناء جواله في دوران الدّم وصولاً إلى الورم. عندما يدقّق الليزر ذرات الذهب، ينفث القفص بصورة فعّالة ويتحرّر الدواء.

فإنّ سلاسل البلمر ستستقيم وتُفتّح المسام لتحرّر الدواء. جسّد الاستعمال السريريّ الأول للجسيمات النانويّة في إيتاء الدواء بواسطة الليبوزومات. الليبوزومات فقاعات غشائية صغيرة. تصنع عادةً من الفسفوليبيد. لهذه الجزيئات رأس أليف الماء وأذيال **كارهة للماء** (الشّكل 5.25). تصطّف الفسفوليبيدات في طبقتين تتكوّنان لتشكّلا كرة. تتجه "ذبول" مقابل بعضها البعض. وتوجه الرؤوس نحو الخارج باتجاه المحيط المائي ونحو الداخل لتكون بمثابة بطانة داخل الكرة (الشّكل 6.25).

الليبوزومات مفيدة لإيتاء الأدوية لأنّ بالإمكان تحميل دواء ذوّاب في الماء في المحلول المائي الموجود داخل الليبوزوم ويمكن نقل دواء منحلّ في الدّسم في الطبقة الدّسمة للجدار المؤلّف من "ذبول" الجزيئات. كما أنّها ذروكة حيويّاً وغير سامة نسبياً. بوصفها نظاماً لإيتاء الأدوية. تستطيع الليبوزومات أن تحقّق فوائد جنة للمرضى. مثلاً بتخفيض سميّة الدواء. وهذا يعمل على معالجة السرطان بطريقة مشابهة للأقفاص النانويّة الذهبية المحقونة في مجرى الدّم. تتشابه الليبوزومات في قدها ويمكن لها أن تتخطى الجدران الخفيفة التراس للأوعية الدمويّة للورم وتجنب الأوعية السليمة. أيضاً مثل أقفاص الذهب النانويّة. يمكن أن تطلّى سطوحها لتجنّب مهاجمتها من قبل الجهاز المناعي.

اختبر معلوماتك

6. a. إرسم الصيغة الهيكلية لحمض 2

بروباتويك (حمض اللين).

b. إرسم الوحدة المتكررة لـ PLA بشكل هيكلي

3.25 التقانة الثانوية

الثقافة النانوية هي تصميم آلات منتهية في الد بالنانومترات واصطناعها.

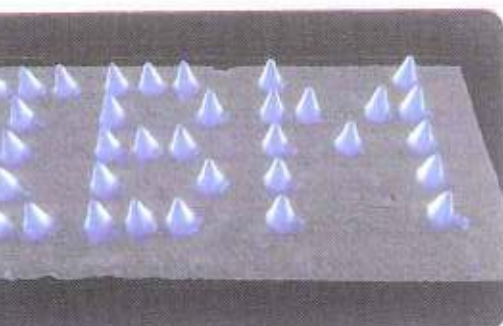
من الصعب علينا تحيّل النانومتر (nm)، النانو قياس تستعمل على المستوى الذري. حيث أنّ متر. وبالتالي النانومتر هو 1 من بليون من الذبّوس بكافى 1 مليون نانومتراً.

يُصنَّع اختصاصاً لـ «التفان» التانوية حالياً الآب أصفاً نانومتراً في قذماً في اللحظة الزاهنة. لا يزال هـ في مراحل المبكرة. تتضمن الآلات الصغيرة التي الآن عنفات «عنائد نماذج جزئية». ورجلاً الين ومحركات ودارات.

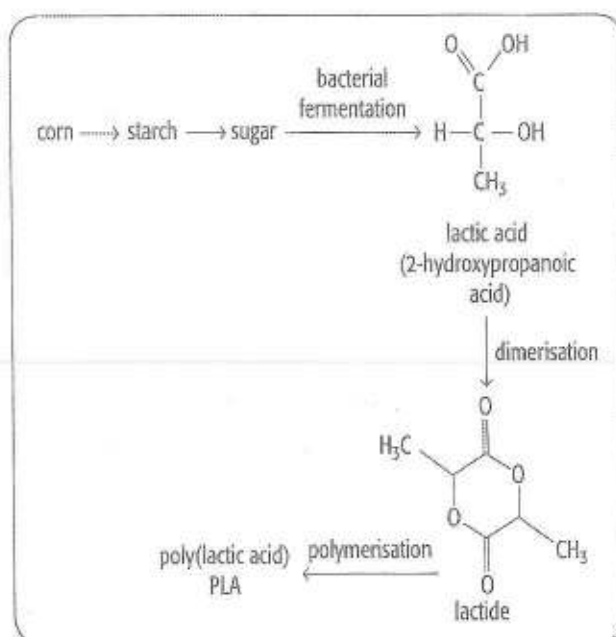
هناك سبيلان لصنع الآلات الجزئية.

بإمكانك التّحّت أو الثّمَر على موادّ إلى أن تصل إلى
الذّرات التي تريدها على السّطح. يستعمل علم
الدّقيقة هذه التّقنيّة على المستوى الجزيئي.

تنضمّن التطوّرات الأخيرة بناءً التّك بدءاً من ذرات أو مفردة، بإمكانك إحْجاز ذلك بتحريك الجزيئات فيزيائياً مجاهر القوة الذريّة. كما في السّكّل 11.25، أو بواسطة تفاعلات كيميائية في محلول. يبدو أنّ التّقنيّة الكلاسيكيّة تقدّم الطريقة الأمثل حيث يأخذ تحريك الجزيئات في وقتاً طويلاً جداً.

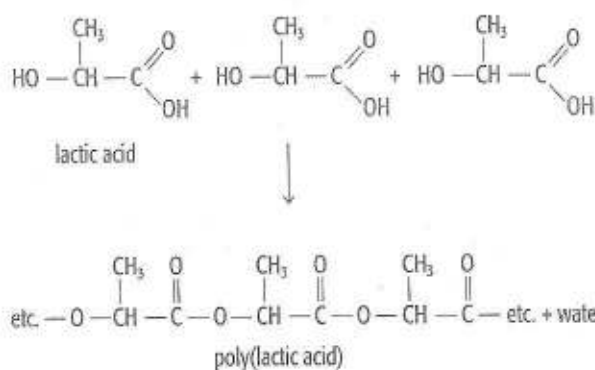


الشكل 11.25 بإمكان العلماء متابعة الذرات باستعمالات النفقبة الماسحة. غرز علماء شركة IBM ذرات كزنيون على من النيكل لكتابة هذه الأحرف.

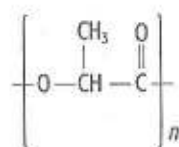


الشكل 10.25 إنتاج متعدد حمض اللين، PLA

المستعمل لصنع الـ PLA في الصناعة. يمكن لجزيئات حمض اللين أن تخضع لتفاعل أسترة (تفاعل تكثف). مشكّلة الماء وكذلك البلمر. لاحظ أن جزيئة حمض اللين (2-هيدروكسي بروبانونيك) تمتلك غولاً ومجموعة حمض كربوكسيلييك ضمن كل جزيئة. وبالتالي بإمكان الجزيئات تشكيل روابط أسترة بين بعضها البعض.



يمكننا تمثيل الوحدة المتكررة في بلمر الـ PLA على الشكل التالي:



ilar tail
phobic)

philic

ueous
lytion

shobic

الشكل 5
أبوية ودنا
يحتوي الـ

كما يمكن
تمتلك
ليس
الجينة
الفعالة
للتحارب

كشف علم الفلك الإشعاعي وجود سلاسل طويلة من ذرات الكربون في الفضاء الخارجي. عندما حاول العلماء إعادة خلق الظروف التي يمكن أن تعزى إليها سلاسل الكربون. وجدوا جزيئة جديدة تشكلت بحض الصدفة. كانت الجزيئة مكونة من 60 ذرة كربون. لكن لم يكن واضحاً في حينه كيف انتظمت الذرات ضمن كل جزيئة. بين التحليل بأن جميع ذرات الكربون في الجزيئة الجديدة متكافئة. والمغزى من ذلك أنه ليس هناك أي من ذرات الكربون عالقة في نهايات الجزيئة. حل البروفيسور كروتو المشكلة باقتراح بنية من مسدسات (سداسيات أوجه) ومخمسات مرتبة في كرة - تماماً مثل الصفائح/اللوحات المشكلة لكرة القدم. حلت بنية الـ C60 (الشكل 13.25).

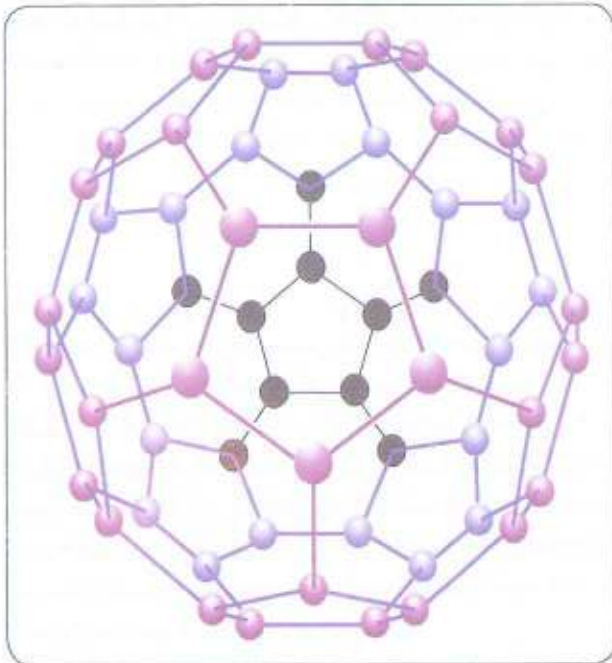
عين العلماء منذ ذلك الاكتشاف الأول وحتى تاريخه جزيئات صغيرة أخرى تدعى فوليرينات. إحدى الجزيئات وثيقة القرى هي جزيئة ذات شكل يشبه كرة الرُّكبي، C70. اصطنعت حتى جزيئات أضخم و«كرات داخل كرات» لقيت بأبصال البكي. يمكن استعمال الجزيئات الكربونية كأفصاص. بالأحرى مثل ذرات الذهب التي تمت مناقشتها في الصفحة 377. صُنعت أيضاً «أنابيب-بكي» (الشكل 14.25). تتكون هذه الأنابيب، والتي تدعى بالأنابيب النانوية. من صحيفة مفردة من ذرات الكربون ملفوفة في بنية غرافيتية وتتمتع بقوة خارقة. تستطيع ألياف الأنابيب تقوية المواد. مثل تلك المستعملة في السترات المضادة للرصاص. في حال ختم الأنابيب النانوي في

صنع العلماء في أمريكا عنفات دافعة تتوضع على قمة جزيئة إنزيم حطّم الـ ATP في خلايا أجسامنا. يقوم الإنزيم بدور محرك ويركب على دعامة من النيكل. عند وضعها في محلول يحثوي ATP. تقوم العنفات بالدوران نحو 8 مرات في الثانية).

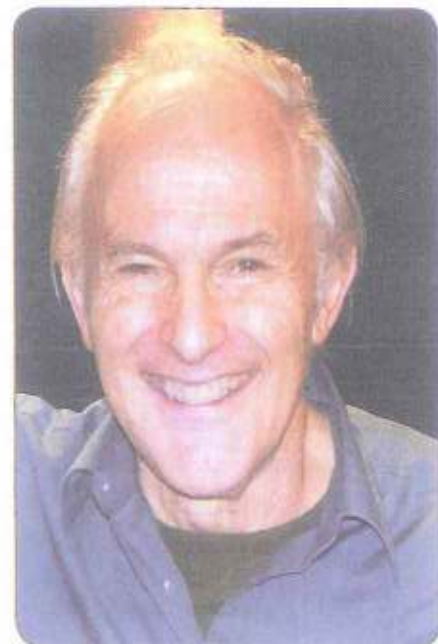
هناك بلمرات خاصة تدعى بلمرات مترافقة تتمدد وتنكمش عند تدخلها في نقل الإلكترونات. صنع العلماء في السويد وأمريكا أدعاً ريبوتية صغيرة وذلك بربط البلمر إلى فيلم من الذهب. تنعطف الذراع عندما يتفاعل البلمر في محلول ويغير حجمه. ربط العلماء عصائب من بلمرهم/ مادتهم الذهبية لاصطناع مرفق ومعصم وأصابع. وقد تدبروا أن يلتقطوا خزانة ذهبية متناهية في الصغر بأنهم هذه. كما صنعوا أيضاً صندوقاً جزيئياً بغطاء ذهبي/بلمري. سينفتح الغطاء في الكيمائيات الصحيحة ويتغلق.

كرات بكي

تعلمنا في الصفحة 377 كيفية استعمال الجسيمات النانوية لإنتاج الأدوية. أثار اكتشاف شكل من الكربون يدعى جزيء بكمينسترفوليرين لأول مرة اهتماماً بالجسيمات النانوية وحفل العلم النانوي. كان الكيميائي البريطاني هاري كروتو واحداً من ثلاثة علماء حازوا جائزة نوبل في الكيمياء (1996) لدورهم في اكتشافه. كان السيد هاري يعمل أستاذاً في جامعة سوسيكس في حينه. أما العالمان الآخران وهما روبرت كيرل وريتشارد سمولي، فكانا من جامعة رايس في تكساس.



الشكل 13.25 جزيئة الفوليرين الأصلية. اختير اسم بكمينسترفوليرين للجزيئة على اسم العماري الكندي بكمينستر فولر الذي صمّم بناءً مشابهاً في مونريال عام 1967. يُختصر الاسم غالباً إلى «كرة بكي».



الشكل 12.25 السيد هاري كروتو حالياً أستاذ في جامعة ولاية فلوريدا

اختبر معلوماتك

7. a. ما المقصود بـ أجسام بمقياس نانوي nanoscale

subjects

b. يكمينسترفوليرين هو كربون متأصل

allotropic. ما هو التأصل؟

c. يحلّل أحد أنماط الرنين النووي المغناطيسي

(NMR) نظائر ^{13}C في الكربون ومركباته. ينتج الـ

NMR البروتون قمماً لكل نمط من ذرة هيدروجين

^1H لامتكافئة. يبدي NMR الكربون-13 ذرى لكل

ذرة كربون لامتكافئة. توقع عدد القمم على

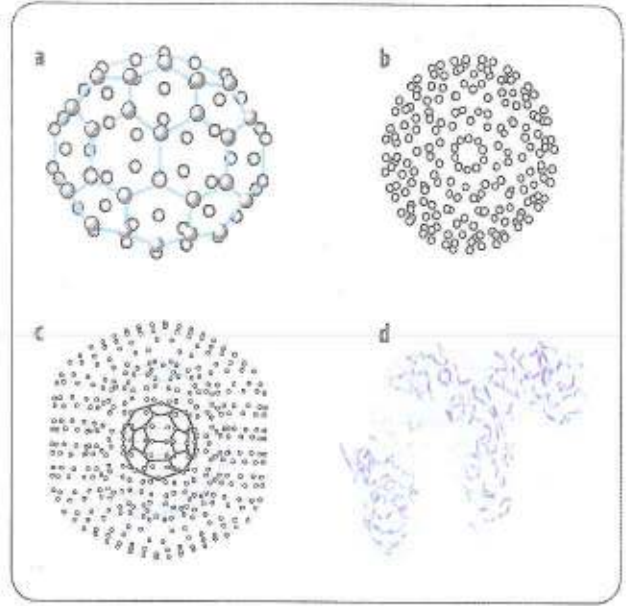
طيف NMR الكربون-13 لـ يكمينسترفوليرين.

d. ما الذي تتوقع رؤيته على طيف NMR البروتون

لـ يكمينسترفوليرين؟

e. أي شكل للكربون يملك ترابطاً مشابهاً

للترباط الموجود في فوليرين؟



الشكل 14.25 جزيئات فوليرين أخرى. تملك جميعها إمكانيات لاستعمالها في حمل التّقانة النّانويّة وعلم النّانو: a. C_{20} , b. C_{70} , c. «بصلة بكبي»، d. «أنبوب بكبي»

إحدى نهايتيه بنصف جزيئة بالضبط من يكمينسترفوليرين فسيغطي هذا «أنبوب اختبار بكبي» - له بالضبط الشكل ذاته لأنبوب اختبار ولكن أصغر بكثير.

للأنابيب أيضاً إلكترونات حرة، تماماً كما الغرافيت، بدلالة أنّ لها استعمالات في المعدات الكهربائية. تمكّن فريق من الباحثين أن يصنّوا زجاجاً بالتوازي مع أنابيب متصلة به بإحدى النهايتين. يمكن لهذا أن يؤدي بالتحصلة إلى الاستعاضة عن أجهزة التلفاز (التلفزيونات) بنماذج فائقة الرقّة ذات جودة صورة أفضل من تلك التي لدينا في وقتنا الراهن. طوّر فريق آخر أنابيب بإمكانها إصدار ضوء لضى استثنائها. واقترحوا بأنّ الطلاءات المستقبلية يمكن أن تكون مزوّجة بالأنابيب ما سيجعل الغرف تتألّف ليلاً. لنؤمن بهذا إضاءة كضوء النهار على مدار الـ 24 ساعة.

تستطيع الأنابيب النّانويّة امتزاز غاز الهيدروجين على سطوحها. من المحتمل أن تستعمل السيارات مستقبلاً الهيدروجين كوقود. ستخزن خزانات الوقود المرصوفة بالأنابيب النّانويّة كميات أكبر من الهيدروجين مقارنة بالخزانات التقليدية المملوءة بالهيدروجين السائل.

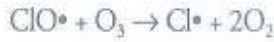
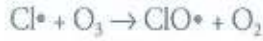
تنراوح التطبيقات الممكنة للتّقانة النّانويّة وعلم النّانو من الهندسة المدنيّة إلى الإلكترونيات الجزيئية المتقدّمة. سيكون لدينا يوماً ما مستقبلاً حواسيب فائقة supercomputers بحجم الجيب وأبنية سيكون باستطاعتها مقاومة أعلى وأقوى الأعاصير والزلازل.

4.25 محاربة التلوث

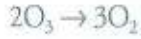
في أعلى الغلاف الجويّ الخارجي (الستراتوسفير stratosphere) هناك طبقة بالغة الأهميّة من غاز الأوزون. يمتصّ الأوزون (O_3) الأشعّة فوق البنفسجية الضّارة الصّادرة عن الشمس. وبقي بذلك البشر والمخلوقات الأخرى التي تحيا على سطح الكرة الأرضيّة. في السبعينيات من القرن العشرين لاحظ العلماء أوّل الأمر مشكلة في الغلاف الجويّ عند اكتشافهم فجوة في طبقة الأوزون فوق المنطقة القطبية الجنوبيّة (الشّكل 15.25). عندما أجريت مقاييسات واقعيّة في 1985 جاءت القراءات منخفضة للغاية حتّى أنّ الشّكوك ساورت العلماء بأنّ معدّاتهم لا بدّ معطّلة.

أمكن تعقّب المشكلة وردها إلى مجموعة من المركبات تدعى CFCs (كلوروفلوروكربونات chlorofluorocarbons). اصطنع أوّل هذه المركبات عام 1930 من قبل توماس ميدغيلي Thomas Midgeley. تبين أن بنيته الكيميائية هي CCl_2F_2 . في البداية، أحبطت الـ CFCs بهالة من التعظيم والتّمجيد على أنّها «المركبات الأعجوبة». كانت عالية الأمان في استعمالها لأنها لا تفاعليّة جداً، الأمر الذي يعني أنّها غير سامة. ونظراً لأنّها تتحرّر بسهولة، فقد استعملتها الصناعة كمواو مبرّدة في البرادات. عندما افتحمت الحلالات الهوائية (الضّبابات) مجال الزينة الحديثة، كانت الـ CSFs المركبات المثاليّة لدفع جميع ضروب القططرات ضمن الهواء.

بإسقاطها جذور الكلور الحرة هذه مهاجمة جزيئات الأوزون.
في خطوات التفاعل:



يعطي جمع تفاعلي التفاعل هذين إلى بعضهما البعض
التفاعل الكلي التالي:



والذي يلعب فيه Cl^\bullet دور حفاز نظراً لإعادة تجديده المستمر.
يمكن لـ Cl^\bullet أن ينجّد بتفاعل جذر ClO^\bullet الحر مع ذرة
أكسجين متشكّلة عند تحطّم جزيئة O_3 بضوء الأشعة فوق
البنفسجية الممتصة.

قدّر في سياق التفاعلات السلسلية أنّ بإمكان الجذر الحر
للكلور أن يحطّم 100000 جزيئة (أوزون).

إذا وصل الأرض مزيد من الضوء فوق البنفسجي فسنرى
مزيداً من المشاكل الصحية مثل:

- ازدياد خطر حروق الشمس
- تشيخ أسرع لجلدنا
- تزايد سرطان الجلد (ثقة نبوءة بأن انخفاضاً قدره 1% في طبقة
الأوزون سينجم عنه 70000 حالة جديدة من سرطان الجلد كلّ
عام)

• أذية لعيوننا. مثل الساد (اعتماد عدسة العين)

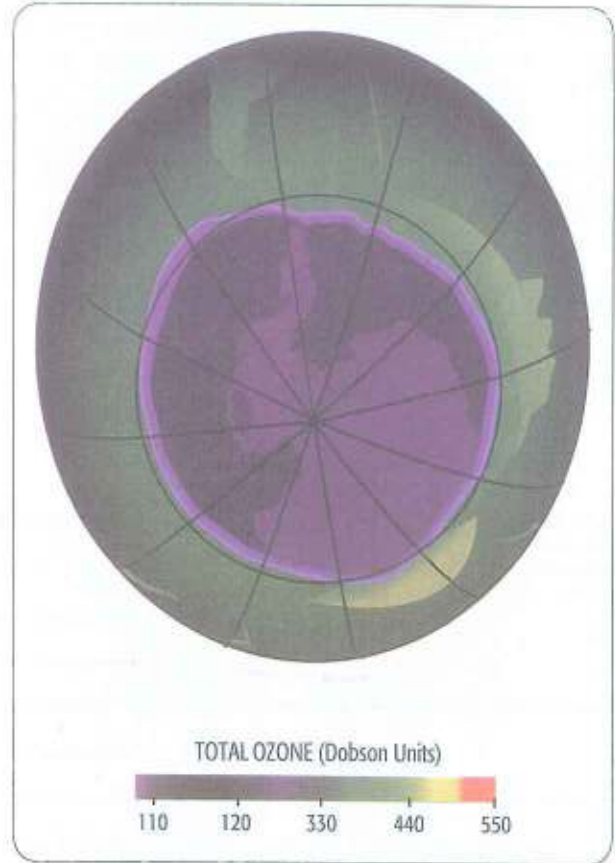
• انخفاض المقاومة لبعض الأمراض

• اضطراب الاصطناع الضوئي للنباتات (وبالتالي اضطراب

سلسلة الغذاء)

اجتمعت الحكومات لمناقشة المشكلة وحظرت معظم
الدول الصناعية استعمال الـ CFCs. طوّر الكيميائيون
مركبات جديدة للبرادات والحلّالات الهوائية، مثل HFCs
(هيدروفلوروكربونات)، لتحطّم HFCs بصورة أسرع من CFCs
حالما تحرّر في الهواء وبالتالي لا تصل الطبقة الخارجية
للغلاف الجوي (الستراتوسفير) وطبقة الأوزون. لسوء الحظ،
تتصف المركبات من هذا النمط بأنّها غازات دفيئة أقوى
وقد تسهم في الاحتباس الحراري للككرة الأرضية. هناك
خطط للتخلّص تدريجياً من هذه البدائل حتى عام 2015
في الاتحاد الأوروبي، وحتى عام 2030 في باقي أنحاء العالم.
وهناك حاجة لتطوير مركبات بديلة جديدة.

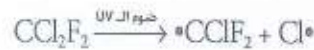
نراقب طبقة الأوزون بانتظام وهناك علامات الآن بأنّ طبقة
الأوزون قد استقرّت. بعض البيانات موضحة في الشكل
16.25.



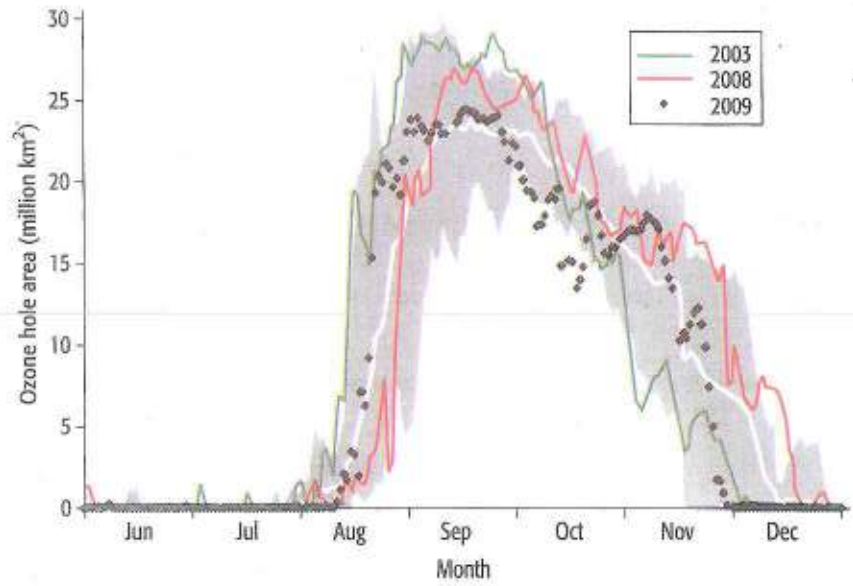
الشكل 15 25 الفجوة في طبقة الأوزون في السّابع عشر من أيلول،
2009. سجّلت أكبر فجوة في الرابع والعشرين من أيلول، 2006.

غير أنّ الـ CFCs لا تفاعلية في الظروف الطبيعية، إلا أنّها
تتفاعل في أعلى الغلاف الجوي، يمكن لـ CFCs أن تدوم نحو
100 عام لأنّها تشقّ طريقها مغادرة الغلاف الجوي ببطء.
في الغلاف الجوي الخارجي (الستراتوسفير)، يكسر الضوء
فوق البنفسجي الصادر عن الشمس جزيئاتها. وتنشط ذرة
كلور تفاعلية جداً مشكّلة جذر كلور حرّ. هذه هي خطوة
الابتداء.

باستعمال CCl_2F_2 مثلاً عن الـ CFC:



الطاقة المنبعثة من الضوء فوق البنفسجي كافٍ لكسر
الرّابطة C-Cl ولكن ليس الرّابطة الأقوى C-F (انظر الصفحة
217 لمعرفة قوة الرّابطة).



الشكل 16.25 تُراقب طبقة الأوزون بانتظام. تعطي النقط المظلمة بالرمادي المجال في الفترة الزمنية 1990-2001. بإمكانك أن تجد المزيد في مواقع شبكة الإنترنت حول رصد الأوزون التي تديرها وكالة الفضاء الأمريكية (ناسا NASA) من مركز غودارد لرحلات الفضاء.

وتطويرها عبر التطوير المستدام الذي يصون الأرض للأجيال المستقبلية.

هناك ستة مبادئ مهمة لصناعة كيميائية أكثر اخضراراً. وهذه المبادئ ستناقش أدناه. مع إيراد مثال لكل منها.

1. تصميم عمليات تجعل كمية المادة الخام التي تتحول إلى منتج أعظمية. ينبغي اختيار طرائق اصطناع تعظم نسبة اندخال/إدماج جميع المواد المستخدمة في عملية الإنتاج في المنتج النهائي. تساعد الكواشف الحفزية التي يعاد توليدها على تطوير اقتصاد الذرة في العملية. أحد الأمثلة هو اصطناع الإيبوبروفين. وهو دواء يصرف بدون وصفة والذي بدأ استعماله في ثمانينيات القرن العشرين (الشكل 17.25). في ذلك الوقت فقد كان طريقة الاصطناع المستعمل لإنتاجه مكونة من ست خطوات. وباقتصاد ذرة كلي



الشكل 17.25 أصبح إنتاج الإيبوبروفين أكثر كفاءة منذ تقديمه عام في الثمانينات من القرن العشرين

اختبر معلوماتك

- a. ذكر في الصفحة السابقة بأن «يمكن لـ ClO أن يعاد توليده بتفاعل جذر ClO مع ذرة أكسجين متشكلة عند خطم جزيئة O_2 بضوء الأشعة فوق البنفسجية المنصبة».
- اكتب معادلة خطوة التفاعل هذه. (لقد تعلمت حول خطوات الابتداء والتغلغل والانتهاء في الصفحة 205)
- b. ما هي خطوة الإنهاء. اكتب خطوتي إنهاء لتتالي خطوات الانتشار المبينة في الصفحة السابقة.
- c. أنظر إلى الشكل 16.25. علق على العبارة «كانت الفجوة في طبقة الأوزون (ثقب الأوزون) أكبر بكثير في التسعينيات من القرن العشرين واستمرت في الانكماش طوال العقد التالي بدءاً من عام 2000»

5.25 «الكيمياء الخضراء»

يتزايد وعي الكيميائيين الصناعيين بضرورة الحفاظ على موارد الأرض وإيقاف الضرر الذي يلحق بالبيئة. في الماضي، كانت الأرباح الاعتبار الرئيسي في صنع مواد جديدة. أما في وقتنا الراهن فيدرك الصناعيون مسؤولياتهم تجاه الكوكب وسكانه.

تمكننا «الكيمياء الخضراء» من الحفاظ على معايير العيش

بالإمكان إجراء عملية دون استعمال مواد مساعدة، فيجب أن تكون المواد المختارة غير ضارة. حيثما كان الأمر قابلاً للتطبيق، ينبغي تصميم طرائق اصطناع تستعمل وتولد مواد لاسمية للبشر والبيئة.

رأينا سابقاً بأن بالإمكان استعمال ثنائي أكسيد الكربون فوق الحرج بدلاً أكثر أماناً بالمقارنة مع المحلات العضوية. يستعمل كمحل لا فطري في درجة حرارة 31 درجة مئوية وضغط قدره 73 ضغطاً جويًا. يمكن نزع المذيب (وهو غير سام) بسهولة وذلك بخفض الضغط لإعادة تدوير CO₂ واستعماله ثانية.

4. ينبغي انتقاء المواد وشكل المواد المستعملة في العمليات الكيميائية بحيث تقلل المخاطر المحتملة للحوادث الكيميائية. بما في ذلك الإصدارات والانفجارات والحرائق إلى الحدود الدنيا. مثال ذلك استعمال مركبات إطفاء حرائق رغوية ورذاذات لحالات هوائية جديدة لا تعتمد الهيدروكربونات الهالوجينية التي تصل إلى الشلاف الجوي والتي تسهم في استنفاد الأوزون.

5. تصميم عمليات كفاءة طاقية. إذ ينبغي خفض احتياجات العمليات الكيميائية من الطاقة إلى الحد الأدنى وذلك لتقليل أثرها في البيئة (الأمر الذي سيخفف أيضاً من التكاليف). وإن أمكن، يجب إجراء عمليات الاصطناع بدرجة حرارة المحيط والضغط الجوي. حيثما أمكن، يجب أن تأتي الطاقة المطلوبة من مصدر متجدد، مثل المولدات الشمسية أو الريحية. وليس من مصدر تضوب مثل الوقود الأحفوري. مثال ذلك استعمال تفاعلات محفزة إنزيمياً في صناعة التقانة الحيوية والتي يمكن أن تجري في درجات حرارة وضغط أخفض بكثير من العمليات الصناعية التقليدية.

6. أخذ إنقاص النفايات في عملية الإنتاج وفي نهاية دورة حياة المنتج بالحسبان. والسعي لعدم توليد النفايات في المقام الأول، يُعدّ منع تشكّل النفايات أكثر كفاءة من معالجتها أو التخلص منها. يجب تصميم المنتجات الكيميائية التي تتفكك إلى عناصرها لدى الانتهاء من استعمالها معطية مواد غير ضارة.

يبرز أحد أمثلة ذلك في تطوير منتجات بلاستيكية جديدة دروكة والتي لا تأخذ حيزاً في مواقع طمر النفايات ولن تدوم في البيئة لقرون قادمة (انظر الصفحة 210 والشكل 19.25)، تساعد أيضاً إعادة تدوير المعادن والبلاستيك والورق والزجاج في الحفاظ على الطاقة والمواد. وكذلك في إنقاص النفايات.

لا يتجاوز 40.1% فقط، بقيس اقتصاد الذرة نسبة كتلة الذرات في المواد الأولية والتي تنتهي فعلياً في منتج مفيد. غير أن شركة هوبشست كيلانسي طوّرت في التسعينيات من القرن العشرين عملية جديدة ثلاثية المراحل، حسّنت هذه الطريقة اقتصاد الذرة إلى 77.4%، محققة استعمالاً أكثر كفاءة للمواد الأولية ومولدة نفايات أقل. يتركز هذا التّمسك من الابتكار على إبداع وخلافة كيميائيي البحوث في تصميم طرائق جديدة وعلى التقنيين القادرين على ترجمة هذه الطرائق إلى ممارسة عملية على النطاق الصناعي.

2. استعمال مواد خام أو أعلاف متجددة عوضاً عن تلك النضوية حيثما أمكن ذلك. غير أن العوامل التقنية والاقتصادية قد جعل من ذلك أمراً صعباً.

لنثال على ذلك يتجلى باستعمال الوقود الحيوي biofuels، مثل الديزل الحيوي (الشكل 18.25) والإيثانول، عوضاً عن الوقود الأحفوري.

غير أن لهذه المبادرات في بعض الأحيان عواقب غير متوقعة. في عام 2007، حدث نقص في الذرة com المستعملة في الصناعة الغذائية في الولايات المتحدة الأمريكية. جرى تشجيع المزارعين الذين اعتادوا على الدوام زراعة الذرة (التي تدعى maize في الولايات المتحدة الأمريكية) على إنتاج محاصيل مخصصة للوقود الحيوي عوضاً عن ذلك. قاد هذا إلى ارتفاع أسعار المواد الغذائية المعتمدة على الذرة، الأمر الذي أعاق استيراد الأمم الفقيرة للذرة.

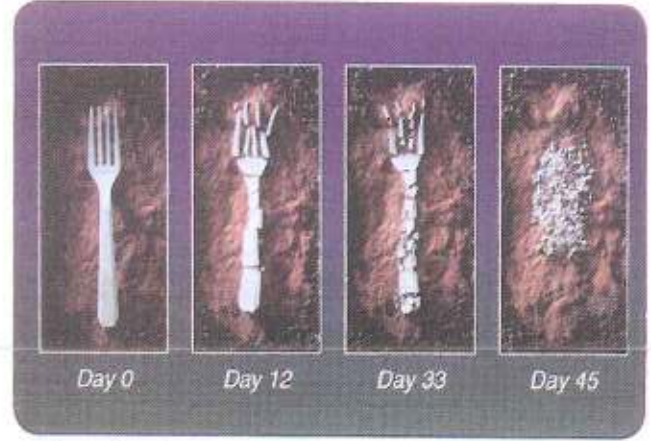
3. استعمال محلات آمنة، صديقة للبيئة، أو عدم استعمال مزيبات على الإطلاق إن أمكن. ينبغي جعل استعمال مواد مساعدة (مثلاً المحلات ومواد الفصل، الخ) غير ضروري حيثما كان ذلك ممكناً، إذا لم يكن



الشكل 18.25 استلهمت حبوب اللفت الزيتية هذه لإنتاج الديزل الحيوي. من الناحية النظرية، الديزل الحيوي وقود «متعادل الكربون». نظرياً، لأن ثنائي أكسيد الكربون المنبعث عند احتراق الديزل الحيوي قد نُزع أصلاً من الهواء لدى قيام محصول اللفت بعملية الاصطناع الضوئي.

اختبر معلوماتك

9. أ أي نوع من البلمرات تتوقع أن يتدرك بصورة أسرع في موقع طهر النفائات- متعدد أميد أم متعدد الكين؟
إشرح إجابتك.
- b. يمكن استخلاص النحاس من خام منخفض الجودة الموجود في أنقاض صخور مناجم النحاس القديمة. تستعمل هذه الطريقة، والتي تدعى التصويل الحيوي، الجراثيم لاستحصال أملاح النحاس. بالإمكان بعد ذلك استعمال حديد الخردة/المخلفات/النفائات لإزاحة النحاس من محلوله الملحي. تتطلب الطريقة التقليدية للاستخلاص خامات نحاس عالية المحتوى والتي تسخن في صاهرات معادن ضخمة. إذا يُعدّ التصويل الحيوي سبيلاً أكثر استدامة لاستخلاص النحاس؟



الشكل 19.30 يبتكر الكيميائيون لدائن جديدة يمكن أن تتحلل بالجراثيم في التربة أو بالضوء.

ملخص

- تحتوي كل المواد الكيميائية الحيوية الطبيعية والأدوية الطبية الحديثة على جزيئات كيرالية. وبشكل عام فإن أحد المتصاوغين الضوئيين لدواء ما فقط مفيد للكائنات الحية في حين أن المتصاوغ الآخر قد يملك تأثيرات غير مرغوبة. يملك المتصاوغ المفيد الشكل والطرارز الملائمين من القوى بين الجزيئية ليتأثر مع جزيئة مستقبل في الكائن الحي.
- ينتج الكيميائيون في الوقت الراهن أدوية تحتوي مصاوغات ضوئية مفردة عوضاً عن مزيج راسيمي من المتصاوغات. يمكن هذا من خفض الجرعة للنصف وتحسين الفعالية الدوائية (سلوك الجزيئة في الكائن الحي). وينقص التأثيرات الجانبية ويقلل للحد الأدنى مقاضاة المصنعين.
- أصبح التصميم الجزيئي للأدوية الطبية ممكناً وذلك نظراً للفهم العميق للسمات البنيوية التي تنتج التأثيرات المفيدة. أصبحت الدراسة التمجّية للتأثيرات بين الجزيئات مع المستقبلات البيولوجية أداة فعالة في البحث عن أدوية جديدة.
- يتضمّن إبتاء الدواء إلى منطقة الهدف في الجسم، مثلاً إلى الورم السرطاني، جسيمات نانوية، مثل الليبوزومات وأقفاس الذهب النانوية.
- تمكن المعرفة بالبلمرة الإضافية والتكافئية والقوى بين الجزيئية الكيميائيين من تصميم بلمرات لاستعمالات نوعية.
- تعدّ التفانة النانوية وعلم التانو التجليات العصرية للبحوث الكيميائية، نظراً للتطبيقات الجديدة التي تملك كموناً لتغير عالمنا.
- الكيميائيون في طليعة أصحاب المبادرات لإنقاذ تهديد التلوث للبيئة.
- سيتضمّن تصميم المركبات الجديدة وتخضيرها اعتبارات الأمان والبيئة. ويشمل اتخاذ قرارات بخصوص:
 - _ أي المواد الأولية ستستعمل
 - _ الكميات الدنيا من الكواشف التي ستستعمل
 - _ ماهية الشروط والسبل لإعطاء أفضل مردود، مع الأخذ بالاعتبار آية فضايا حول الاستدامة، مثل إنتاج أقل ما يمكن من النفائات وخفض متطلبات الطاقة إلى أقصى حد ممكن.

أسئلة نهاية الفصل

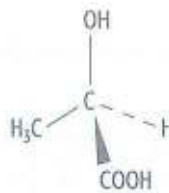
1. استخلصت عتية من حمض اللين ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$) من مصدر طبيعي وتبين أنها فعالة ضوئياً، عرّضت بعد ذلك إلى تفاعلين كما هو موضح أدناه.



كانت العينة 1 فعالة ضوئياً في حين لم تكن العينة 2 كذلك.

أ. اذكر الاسم المتهجى لحمض اللبن

أ. بنية أحد المصاوغين الضوئيين لحمض اللبن هي:



ارسم المصاوغ الضوئي الآخر:

iii. اشرح لماذا يمكن لحمض اللين أن يشكل مصاوغات ضوئية.

ب. ا أذكر الكواشف والشروط الضرورية للخطوة A.

II. أذكر المعادلة الموزنة للفاعل

ج. اذكر الكواشف والشروط الضرورية للخطوة B.

ii. اذكر معادلة الموازنة

د. i اذكر آلية الخطوة B. تتضمن الخطوة الأولى هجوماً أليفاً للنواة على كربون مجموعة الكيتون بأيون H^- من $NaBH_4$.

ii. اشرح لماذا لا تهدي العينة 2 أية فعالية ضوئية - أي لماذا لا تتور مستوى الضوء المستقطب

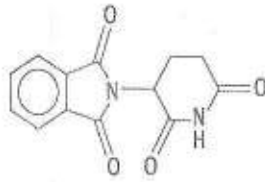
2. اشرح كيف يمكن خضير حمض 2-أمينو بروبانويك بدءاً من حمض اللين في خطوتين. ينبغي أن تذكر الكواشف والشروط الضرورية إضافة إلى معادلات متوازنة بالرموز للتفاعلات الحاصلة.

3. اكتب ملاحظات مختصرة تعليقاً على الطرائق التالية لاصطناع الجزيئات الكيرالية:

١. باستعمال مساعد كيرالى

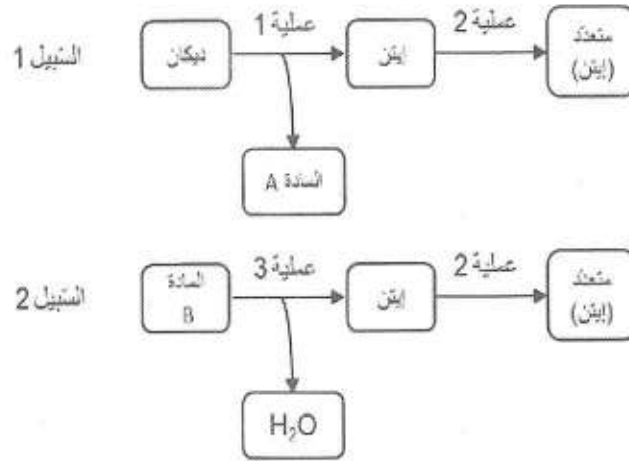
ب. باستعمال جُمُوعَة كيرالتيّة

4. بنية المركب المعروف بـ ثاليدوميد thalidomide هي:



- أ. إنسخ الجزئية وضع علامة حيث المركز الكيرالي على الشكل الذي رسمت.
ب. اشرح لماذا كانت كيرالية الثاليدوميد أمراً مهماً في تاريخ الاصطناع الكيميائي

5. يبين المخطط الإنسيابي أدناه كيف يمكن استحصال متعدد (الإيثين) بسبيلين مختلفين.



- أ. عيّن المادة A وبيّن معادلة التفاعل الحاصل في العملية 1.
ii ما المصطلح المستعمل لتوصيف العملية 1؟
ب. اسمّ المادة B وبيّن معادلة التفاعل الحاصل في العملية 3.
ii ما المصطلح المستعمل لتوصيف العملية 3؟

6. أ. اشرح مصطلح متدرّك حيويّاً

- ب. اشرح كيف قلّل إنتاج البلمرات الدروكة حيويّاً من تأثير البلمرات في البيئة
ج. متعدد (حمض اللين-3) بلمر دروك. أذكر استعمالين لـ متعدد (حمض اللين-3) وشرح سماته التي جعلت منه مناسباً لكل استعمال.

7. أ. أذكر سببين يجعلان نفاذ طبقة الأوزون خطيراً على البيئة

- ب. مستعينا بمعادلة، اشرح كيف تفكّك جذور الكلور الأوزون في الغلاف الجوي الخارجي.

